

# Hybridsolarzellen aus ZnO-Nanostrukturen und konjugierten Polymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat)

im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M. Sc. Sven Käbisch

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Norbert Koch  
2. Prof. Dr. Norbert H. Nickel  
3. Prof. Dr. Matthias Ballauff

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2015



## Abstract

Hybrid solar cells are built from ZnO layers and ZnO nanostructures and Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b'] dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT). The growth of the ZnO layers and nanostructures is performed with pulsed laser deposition (PLD) on sapphire substrates. The samples exhibit a c-axis orientation. The polarity of a ZnO layer determines the morphology of subsequently grown ZnO nanostructures. One can control the morphology between ZnO nanorods on an O-terminated layer and nanowalls on a Zn-terminated layer. Studies with convergent electron beam diffraction reveals that the ZnO nanostructures are always Zn-terminated. The interface between ZnO and PCPDTBT is studied with photoelectron spectroscopy and shows a vacuum level alignment between both materials. In principle, the interface is suitable for photovoltaic activity, however, the achieved power conversion efficiencies are very low. This is due to a low exciton dissociation efficiency, which can be improved by the use of sol-gel ZnO, small organic molecules, and a lower conductivity of the PLD ZnO. Nevertheless, the maximum power conversion efficiency amounts to 0.21 %, only.





## Kurzzusammenfassung

Hybridsolarzellen werden sowohl aus ZnO-Schichten als auch ZnO-Nanostrukturen und Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophen)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT) hergestellt. Das Wachstum der ZnO-Schichten und Nanostrukturen wird mittels gepulster Laserdeposition (PLD) auf Saphirsubstraten durchgeführt. Die Schichten weisen eine c-Achsenorientierung auf. Die Polarität einer ZnO-Schicht bestimmt die Morphologie der nachfolgend gewachsenen ZnO-Nanostrukturen. Dabei kann die Morphologie kontrolliert zwischen Nanostäbchen auf einer O-terminierten ZnO-Schicht und Nanowänden auf einer Zn-terminierten ZnO-Schicht eingestellt werden. Untersuchungen mittels konvergenter Elektronenbeugung zeigen, dass die Nanostrukturen immer Zn-terminiert sind. Die Grenzfläche zwischen ZnO und PCPDTBT wird mit Photoelektronenspektroskopie untersucht und ergibt eine Vakuumniveauangleichung zwischen beiden Materialien. Prinzipiell ist der Übergang für photovoltaische Aktivität geeignet, jedoch sind die erzielten Wirkungsgrade sehr niedrig. Die Ursache ist eine niedrige Exzitonendissoziationseffizienz, die durch die Benutzung von sol-gel ZnO, kleinen organischen Molekülen und einer niedrigeren Leitfähigkeit vom PLD-ZnO verbessert werden kann. Dennoch beträgt der maximale Wirkungsgrad der Hybridsolarzellen nur 0,21 %.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Eigenschaften von Festkörperkristallen . . . . .	5
2.2	Beschreibung von organischen Materialien . . . . .	12
2.3	Grundlagen der gepulsten Laserdeposition . . . . .	19
2.4	Photoelektronenspektroskopie (PES) . . . . .	21
2.4.1	Prozess der Photoemission . . . . .	21
2.4.2	PES zur Bestimmung der Materialeigenschaften . . . . .	24
2.4.3	Auftretende Effekte bei der Bestimmung der Energieniveaus . . . . .	25
2.5	Funktionsweise von Hybridsolarzellen . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>31</b>
3.1	Gepulste Laserdeposition (PLD) . . . . .	31
3.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	33
3.3	Hybridsolarzellenpräparation . . . . .	34
3.4	Photothermale Deflektionsspektroskopie (PDS) . . . . .	36
3.5	Elektronenmikroskopie . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>39</b>
4.1	Wachstumsuntersuchungen an ZnO-Nanostrukturen . . . . .	39
4.1.1	Polarität polarer ZnO-Schichten . . . . .	40
4.1.2	Polarität von ZnO-Nanostrukturen . . . . .	47
4.1.3	Abhängigkeit der Morphologie von anderen Parametern . . . . .	50
4.1.4	Struktur, Transport und Defekte . . . . .	55
4.2	Exzitonendissoziation und photoelektrische Charakterisierung der Hybrid- solarzellen . . . . .	58
4.2.1	Hybridsolarzellen mit einer ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche . . . . .	59
4.2.2	Einfluss des Sauerstoffs auf die Exzitonendissoziation . . . . .	67

## INHALTSVERZEICHNIS

---

4.2.3	PCBA an ZnO-Nanostrukturen . . . . .	71
4.2.4	Einfluss des Aminoethanols auf die Exzitonendissoziation . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>79</b>
5.1	Wachstumsmodell für ZnO-Nanostrukturen . . . . .	79
5.1.1	Modell für die Polarität planarer Schichten . . . . .	79
5.1.2	Wachstum der Nanostrukturen . . . . .	83
5.2	Funktion der Hybridsolarzellen . . . . .	88
5.2.1	Lichtabsorption . . . . .	89
5.2.2	Optimale Nanostrukturdichte . . . . .	94
5.2.3	Exzitonendissoziation an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche . . . . .	99
5.2.4	Ladungstransport . . . . .	105
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>109</b>
A.1	Brechungsindex von PCPDTBT . . . . .	109
A.2	Hybridsolarzellen mit PCPDTBT:PC <sub>70</sub> BM-Blend . . . . .	111

# 1 Einleitung

Die Photovoltaik befasst sich mit der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Dass ein Festkörper aus Selen Licht direkt in elektrische Energie umwandeln kann, wurde bereits 1876 gezeigt. Das löste in den folgenden Jahrzehnten grundlegende Forschungen über den photoelektrischen Effekt aus. Die theoretische Erklärung dafür lieferte Albert Einstein 1907 basierend auf seiner Lichtquantenhypothese von 1905. Er erhielt dafür 1921 den Nobelpreis für Physik. Eine weitere Grundlage für die Herstellung von Solarzellen lieferte Jan Czochralski 1916 mit dem nach ihm benannten Kristallziehverfahren, womit erstmals große Mengen an Halbleitermaterial in reiner, hochkristalliner Form gezüchtet werden konnten [1]. 1940 wurde zum ersten Mal die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie beim Silizium beobachtet. In dasselbe Jahrzehnt fiel bei den Bell Laboratories die Entdeckung, dass man in Halbleitern einen p-n-Übergang erzeugen kann, indem man gezielt Fremdatome zur Dotierung einbringt. William Shockley stellte ein theoretisches Modell vor, das das Verständnis des p-n-Übergangs ermöglichte und auch die Erklärung für alle noch heute verwendeten anorganischen Solarzellen lieferte. Von den ersten Siliziumsolarzellen 1953 aus den Bell Laboratories mit einem Wirkungsgrad von 4 % ist man durch beständige Weiterentwicklung zu Siliziumsolarzellen gelangt, die heute einen Wirkungsgrad von 25 % im Labor erreichen [2]. Weitere typische Materialien der kristallinen anorganischen Solarzellen sind Cadmiumtellurid, Kupfer-Indium-Diselenid oder Galliumarsenid.

Parallel dazu setzte ab den Fünfzigerjahren die Erforschung des photoelektrischen Effekts in organischen Materialien ein. Jedoch erreichten die ersten Solarzellen aus organischen Einkristallen nur sehr niedrige Wirkungsgrade um  $1 \cdot 10^{-3} \%$  [3]. Die Ursache dafür ist eine ineffiziente Trennung der durch Lichtabsorption erzeugten Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) an den metallischen Grenzflächen und die niedrige Leitfähigkeit der organischen Kristalle. Durch die Entdeckungen über leitfähige Polymere von Alan Heeger, Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa [4], die dafür im Jahre 2000 den Nobelpreis für Chemie verliehen bekamen, und die Verwendung von zwei organischen Materialien und der damit einhergehenden Verlagerung der Exzitonendissoziation an die organisch-organische Grenzfläche konnte der Wirkungsgrad schon 1986 auf 1 % gesteigert werden [5]. Dadurch ist das Gebiet der

organischen Photovoltaik entstanden, das konjugierte organische Moleküle oder Polymere (ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen) nutzt, um Lichtenergie in elektrische Energie umzuwandeln. Im Labor erreichen organische Solarzellen bereits Wirkungsgrade von 10,7 % [2, 6]. Die Heliatek GmbH erreichte bereits Zellwirkungsgrade von 12 % im Labor [7]. Kommerziell erhältlich sind Module mit einem Wirkungsgrad von 3 %.

Man kann folglich zwischen anorganischer und organischer Photovoltaik unterscheiden. Den anorganischen Materialien ist gemein, dass sie eine hohe Kristallinität, hohe Leitfähigkeit und sehr lange Ladungsträgerlebensdauer aufweisen. Die monokristallinen Solarzellen sind deutlich dicker, als sie es für die Absorption von Licht sein müssten. Die lange Ladungsträgerlebensdauer ermöglicht eine lange Diffusionslänge, so dass die Ladungsträger zu den Elektroden gelangen können [8]. Zusätzlich benötigt man hohe Temperaturen zur Herstellung der Kristalle und nimmt bei den verschiedenen Herstellungsprozessen Materialverluste in Kauf. Solarzellen aus anorganischen Materialien sind üblicherweise sehr langlebig, teilweise wird die Funktionsfähigkeit für 20 Jahre garantiert. Andererseits bestehen weitere Nachteile, so sind Cadmium und Tellur giftig, während das Vorkommen von Indium begrenzt ist.

Im Gegensatz dazu können organische Materialien bei Raumtemperatur und mit kostengünstigen Verfahren auf nahezu jedes beliebige Substrat aufgebracht werden. Sie sind überdies mechanisch flexibel. Die Einsatzmöglichkeiten von organischen Solarzellen aus konjugierten organischen Molekülen oder Polymeren sind vielseitig. Sie können als halbdurchsichtige Folien vor Fenster gehangen werden und aufgrund ihrer Flexibilität und ihres niedrigen Gewichts zusammengerollt und einfach transportiert werden. Zusätzlich können stromnetzferne Einsatzgebiete erschlossen werden, indem man diese organischen Solarzellen in Stoffe für Zelte oder Kleidung integriert. Zudem bestehen die Moleküle und Polymere hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor und stehen daher nahezu unbegrenzt zur Verfügung. Es genügen in der Regel Schichten von nur wenigen 100 nm, da die Absorptionskoeffizienten für Licht so hoch sind ( $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  für Poly-3-hexylthiophen (P3HT) [9]). Nach Ablauf der Einsatzdauer von organischen Solarzellen ist ihr Recycling im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen einfach. Dennoch haben auch organische Solarzellen Nachteile. Die durch Lichtabsorption angeregten Exzitonen weisen üblicherweise nur eine Exzitonendiffusionslänge von wenigen Nanometern auf ( $\approx 10 \text{ nm}$ ) [10, 11]. Da die Lichtabsorption in den ersten 100–200 nm einer organischen Schicht geschieht, erreichen nur wenige Exzitonen die Grenzfläche. Die Grenzfläche muss folglich so groß gemacht werden, dass idealerweise jedes durch Lichtabsorption erzeugte Exziton die Grenzfläche erreichen und dissoziieren kann. Ein weiterer Nachteil vieler Polymere und konjugierter organischer Moleküle ist, dass sie nur sehr hochenergetische elektronische

Übergänge besitzen und erst im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren.

Es bietet sich an, anorganische und organische Materialien miteinander zu kombinieren, um die Vorteile beider Materialklassen zu nutzen und Nachteile zu minimieren. Für die Hybridsolarzellen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, benötigt man ein transparentes leitfähiges Material, dass es gestattet Licht in die stark absorbierende aktive Schicht einzukoppeln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Zinkoxid (ZnO) als anorganisches Material benutzt, um gemeinsam mit Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b'] dithiophen)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDTBT) eine Hybridsolarzelle zu bilden. Da die Exzitonendiffusionslänge kurz ist, muss die ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche vergrößert werden. Die Vergrößerung geschieht durch die Verwendung von ZnO-Nanostrukturen. Ihre lateralen Abmessungen (Abstand und Durchmesser) müssen in der Größenordnung der Exzitonendiffusionslänge und ihre Länge in der Größenordnung der Absorptionslänge des PCPDTBT liegen.

ZnO ist ungiftig außer für Wasserorganismen und in großen Vorkommen vorhanden. Die Vorteile der ZnO-Nanostrukturen wie die große Oberfläche, hohe Kristallinität, hohe Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den Vorteilen des PCPDTBT wie die hohe Absorption und p-Leitung kombiniert, um eine funktionierende Hybridsolarzelle auf Basis von ZnO-Nanostrukturen und PCPDTBT herzustellen. Dazu müssen Dichte und Morphologie der ZnO-Nanostrukturen untersucht und kontrolliert werden.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Es sind die ZnO-Nanostrukturen, die mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Zu einem großen Teil wird jedoch die Photoelektronenspektroskopie verwendet. Den Abschluss bildet die Charakterisierung der Hybridsolarzellen. Jeder dieser Komplexe wird in den einzelnen Kapiteln gesondert bearbeitet.

Die Arbeit beginnt mit einer Betrachtung der theoretischen und experimentellen Grundlagen. Im Kapitel 2 wird die Theorie kristalliner Festkörper und organischer Materialien ebenso erklärt wie der theoretische Hintergrund der gepulsten Laserdeposition (PLD), der Photoelektronenspektroskopie (PES) und der Hybridsolarzellen. Im darauffolgenden Kapitel 3 wird näher auf die experimentellen Methoden, wie sie speziell für diese Arbeit angewendet wurden, eingegangen. Dazu gehören natürlich die PLD, die PES, das Verfahren zur Solarzellenpräparation und sonstige verwendete Methoden. Daran schließen sich die Ergebnisse in Kapitel 4 an. Die Ergebnisse beginnen mit dem Wachstum der ZnO-Nanostrukturen, ihrer Charakterisierung mittels PES und der photoelektrischen Charakterisierung der Hybridsolarzellen. Im Kapitel 5 werden die vorgestellten Ergebnisse diskutiert. Dazu wird insbesondere ein Wachstumsmodell für die ZnO-Nanostrukturen entwickelt. Ebenso werden Abschätzungen und Simulationen zur Funktionsweise der Hybridsolarzellen diskutiert. Den Abschluss

## 1. EINLEITUNG

---

der Arbeit bildet die Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und der diskutierten Modelle.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Beschreibungen und Grundlagen der verwendeten Materialien, der Präparations- und Untersuchungsmethoden vorgestellt. In den Abschnitten 2.1 und 2.2 werden dazu die Beschreibungen von Festkörpern und organischen Polymeren mit einem speziellen Fokus auf ZnO und PCPDTBT vorgestellt. Im Abschnitt 2.3 wird auf den Prozess der gepulsten Laserdeposition eingegangen. Daran schließt sich Abschnitt 2.4 mit detailreicheren Ausführungen zur Photoelektronenspektroskopie an. Die Theorie der Hybridsolarzellen wird dagegen in Abschnitt 2.5 behandelt.

### 2.1 Eigenschaften von Festkörperkristallen

Ein Kristall ist ein Festkörper mit  $\approx 10^{23}$  Atomen/cm<sup>3</sup>, die periodisch angeordnet sind. Abweichend von dieser Definition gibt es jedoch auch Quasikristalle, die nur quasiperiodisch sind und für deren Beschreibung Daniel Shechtman 2011 den Nobelpreis für Chemie erhielt [12]. Die ausschlaggebende Definition eines Kristalls ist daher das Vorhandensein von diskreten Reflexen in einem Röntgenbeugungsbild. Im Weiteren beschränkt sich die Erklärung auf klassische Kristalle. Die Basis bezeichnet dabei die kleinste Gruppe von Atomen, die sich im dreidimensionalen Raum periodisch wiederholt. Die Periodizität der Basis definiert über Translations-, Rotations- und Inversionssymmetrie ein Punktgitter, an dessen Punkten sich die Basis des Kristalls wiederholt. Die Symmetrie der Basis kann die Symmetrie des Punktgitters verringern. Nur unter Beachtung der Translationssymmetrie gibt es 14 sogenannte Bravais-Gitter [13, 14]. Zusätzlich gibt es noch Punktsymmetrien wie Drehung, Spiegelung, Inversion und Drehinversion. Diese kann man in Punktgruppen zusammenfassen und durch die erzeugende Symmetrieoperation (Kristallographie), ein internationales Punktgruppensymbol (Kristallographie) oder Schönflies-Symbole (Gruppentheorie) angeben [15]. Im dreidimensionalen Fall gibt 32 Punktgruppen. Fasst man Punktgruppen und Translationen zusammen, so erhält man die Raumgruppen, von denen es 230 im dreidimensionalen Fall gibt [14].

## 2.1. Eigenschaften von Festkörperkristallen

---

Die Position eines einzelnen Atoms im Kristall kann mit

$$\vec{r}_n^k = \vec{r}_n + \vec{r}^k \quad (2.1)$$

$$\vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{mit } n_i \text{ ganzzahlig} \quad (2.2)$$

$$\vec{r}^k = u_1^k \vec{a}_1 + u_2^k \vec{a}_2 + u_3^k \vec{a}_3 \quad \text{mit } 0 \leq u_i^k < 1, i = 1, 2, 3 \quad (2.3)$$

angegeben werden [13].  $\vec{r}_n$  bezeichnet dabei die Positionen des Punktgitters und  $\vec{r}^k$  beschreibt die Position von Atom  $k$  in der Basis. Die Vektoren  $\vec{a}_i$  sind mögliche Grundvektoren des Gitters, das von ihnen aufgespannte Parallelepiped heißt Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle ist  $V_{\text{Zelle}} = |\det A| = |\det(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)|$ . Bei der Wahl der  $\vec{a}_i$  stehen häufig mehrere Möglichkeiten zur Auswahl. Eine Einheitszelle, die unabhängig von der Wahl der Grundvektoren ist, ist die Wigner-Seitz-Zelle. Sie wird begrenzt durch möglichst viele Flächen die senkrecht auf den Verbindungsachsen eines Gitterpunktes zu vielen Gitterpunkten stehen.

Zu jedem Punktgitter lässt sich ein reziprokes Gitter finden [13], mit den Grundvektoren  $\vec{b}_i$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_{\text{Zelle}}}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_{\text{Zelle}}}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_{\text{Zelle}}} \quad (2.4)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{mit } i, j = 1, 2, 3 \quad (2.5)$$

Ein Punkt im reziproken Raum wird durch

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.6)$$

angegeben, wobei  $hkl$  die Miller'schen Indizes und  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor sind. Analog zur Wigner-Seitz-Zelle definiert man für das reziproke Gitter die Brillouin-Zone.

Die elektronischen Eigenschaften eines Kristalls sind verschieden von denen eines einzelnen Atoms. Die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.7)$$

für ein einzelnes Atom ergeben in der Regel diskrete Eigenzustände  $\Psi_n$  mit diskreten Eigenenergien  $E_n$  zum Hamilton-Operator  $H$ . In periodischen Kristallen ist auch die Wellenfunktion periodisch. Es gilt das Bloch-Theorem [13]

$$\Psi(\vec{r} + \vec{r}_n) = e^{i\vec{k}\vec{r}_n} \Psi(\vec{r}) \quad (2.8)$$

$\vec{k}$  ist dabei ein Vektor aus dem reziproken Raum und beschreibt die Ausbreitungsrichtung und Wellenlänge der ebenen Welle. Die daraus resultierenden Wellenfunktionen sind ebenfalls gitter-periodisch.

$$\Psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{mit} \quad u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (2.9)$$

Bei zwei gleichen miteinander wechselwirkenden Atomen würde ein Eigenzustand des Einzelatoms in zwei Eigenzustände des wechselwirkenden Systems aufgespalten werden. Die entstehenden Eigenzustände sind in der Regel energetisch nicht entartet, so dass aus einer Eigenenergie eines Einzelatoms zwei neue Eigenenergien des wechselwirkenden Systems entstehen. In einem Festkörper mit  $\approx 10^{23}$  Atomen/cm<sup>3</sup>, die miteinander wechselwirken, würde ein diskreter Eigenzustand des Einzelatoms in ebenso viele Eigenzustände aufgespalten werden, die sich aufgrund ihrer natürlichen Linienbreite überlappen und ein kontinuierliches Energieband bilden.

Die Energieeigenwerte sind in einem Kristall von  $\vec{k}$  abhängig und ebenfalls gitter-periodisch. Man bezeichnet  $E(\vec{k})$  als die elektronische Bandstruktur eines Festkörpers. Sie ist die Dispersionsrelation der Elektronen unter dem Einfluss des gitter-periodischen Kristallpotentials. Die Zustandsdichte  $D(E)$  ist das Integral der elektronischen Bandstruktur.

$$D(E) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(E - E(\vec{k})) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E(\vec{k})=\text{const.}} \frac{df_E}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|} \quad (2.10)$$

$df_E$  ist dabei ein Flächenelement auf einer Energiefläche. Da Elektronen Fermionen sind, gilt für ihre Verteilung die Fermi-Dirac-Statistik

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad , \quad (2.11)$$

wobei  $E_F$  die Fermi-Energie und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante sind. Bei  $T = 0$  K sind bis zu einer bestimmten Energie, der Fermi-Energie, alle Zustände besetzt und alle Zustände darüber unbesetzt sind. Um die Fermi-Energie herum gibt es eine Aufweichzone von  $4k_B T$  für Temperaturen verschieden von 0 K.

Für ein freies Elektronengas ist die Energiedispersion

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad . \quad (2.12)$$

Das ergibt eine Parabel im ausgedehnten Zonenschema. In einem "leeren" Gitter ist  $E(\vec{k})$  gitter-periodisch und kann durch einen Gittervektor  $\vec{G}$  immer in die 1. Brillouin-Zone zu-

## 2.1. Eigenschaften von Festkörperkristallen

---

rückgefaltet werden. Man erhält damit das reduzierte Zonenschema

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad . \quad (2.13)$$

Am Rand der Brillouin-Zone sind die Energiewerte somit entartet. Die Lösungen der Wellenfunktionen sind hier Linearkombinationen der Einzellösungen. In einem linearen Kristallgitter gilt

$$\Psi_G \sim e^{i\frac{Gx}{2}}, \Psi_{-G} \sim e^{-i\frac{Gx}{2}} \quad (2.14)$$

$$\Psi_+ \sim \left( e^{i\frac{Gx}{2}} + e^{-i\frac{Gx}{2}} \right) \sim \cos\left(\pi \frac{x}{a}\right) \quad (2.15)$$

$$\Psi_- \sim \left( e^{i\frac{Gx}{2}} - e^{-i\frac{Gx}{2}} \right) \sim \sin\left(\pi \frac{x}{a}\right) \quad . \quad (2.16)$$

$\Psi_+^* \Psi_+$  besitzt eine erhöhte Elektronendichte am Ort der Atomrümpfe, während bei  $\Psi_-^* \Psi_-$  die Elektronendichte zwischen den Atomrümpfen erhöht ist.  $\Psi_+^* \Psi_+$  verringert die Energie der Elektronen und  $\Psi_-^* \Psi_-$  erhöht sie. Dadurch wird die Entartung aufgehoben. Man hat somit nicht mehr genau ein Energieband, sondern viele Energiebänder zwischen denen energetisch verbotene Bereiche existieren, die man Bandlücken nennt. Es können jedoch durch Gitterfehler und Dotierung lokalisierte Zustände in der Bandlücke entstehen.

Ausgehend von der Zustandsdichte bzw. der elektronischen Bandstruktur unterscheidet man Festkörper in Metalle und Isolatoren. Das Unterscheidungsmerkmal ist die Füllung der Energiebänder. Liegt die Fermi-Energie in einem Band, so dass gleichzeitig besetzte und unbesetzte Zustände in einem Band vorhanden sind, dann handelt sich um ein Metall. Das Band bezeichnet man als Valenzband. Befindet sich die Fermi-Energie in einer Bandlücke spricht man von einem Isolator. Sofern die Leitfähigkeit des Isolators mit steigender Temperatur fällt und über mehrere Größenordnungen variieren kann, dann handelt es sich um einen Halbleiter. Das Band unterhalb der Fermi-Energie ist auch hier das Valenzband, das Band oberhalb der Fermi-Energie bezeichnet man als Leitungsband. Die Fermi-Energie liegt nicht notwendigerweise in der Mitte der Bandlücke. Ihre Position ändert sich bei thermischer Anregung durch die unterschiedlichen effektiven Massen von Elektronen und Löchern. Durch thermische Anregung können nun Elektronen vom Valenzband (V) ins Leitungsband (C) wechseln. Die Elektronen- bzw. Lochdichte ist

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad (2.17)$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad . \quad (2.18)$$

Dabei sind  $N_C$ ,  $N_V$  die effektiven Zustandsdichten und  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  die effektiven Massen der Elektronen und Löcher in den Bändern. Aus der Bedingung  $n = p$  lässt sich die Position der Fermi-Energie bestimmen.

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln \left( \frac{N_V}{N_C} \right) \quad (2.19)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.20)$$

$E_C$  und  $E_V$  bezeichnen dabei die Positionen von Leitungsband- bzw. Valenzbandkante.

Eine weitere Verschiebung der Fermi-Energie tritt bei Dotierung auf. Bei der Dotierung werden gezielt Fremdatome in den Kristall eingebracht. Die Fremdatome erzeugen Störstellen im Kristall und induzieren zusätzliche lokalisierte Energieniveaus. Wenn die Energieniveaus sich energetisch oberhalb der Fermi-Energie des nicht gestörten Kristalls befinden, so können die dort lokalisierten Elektronen leichter ins Leitungsband wechseln und man spricht von einem Donator. Im entgegengesetzten Fall können Elektronen leichter aus dem Valenzband in das Energieniveau der Störstelle wechseln und man bezeichnet sie als Akzeptor. Es existieren jedoch auch noch isoelektrische Störstellen, die nicht elektrisch aktiv sind und durch die Störung des Kristallgitters die elektrische Leitfähigkeit verringern. Aus technischer Sicht interessant sind Donatoren und Akzeptoren die ihre Energieniveaus nah an der Leitungsbandkante (Donatoren) bzw. Valenzbandkante (Akzeptoren) haben. Diese können bei Raumtemperatur ionisiert werden und Elektronen ins Leitungsband abgeben oder Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen. Wegen der Ladungsneutralität gilt folgende Bilanzgleichung

$$n + n_A^- = p + n_D^+ \quad (2.21)$$

$n_A^-$ ,  $n_D^+$  sind die Dichten der ionisierten Akzeptoren und Donatoren. Für den Fall der n-Dotierung ( $n_A = 0$ ) und eine hinreichend niedrige Temperatur, dass  $p = 0$  ist, gilt die Bilanzgleichung  $n = n_D^+$ . Für den Fall, dass genau ein Typ von Donatoren verwendet wird, sei die energetische Position der Donatoren  $E_D$ . Dann gilt:

$$n_D^+ = n_D - n_D^0 = \frac{n_D}{e^{-\frac{E_C - E_D - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.22)$$

$$n = n_D^+ \quad (2.23)$$

$$\Rightarrow E_F = E_C - E_D + k_B T \ln \left( \frac{1}{2} \left( \sqrt{4 \frac{n_D}{N_C} e^{\frac{E_D}{k_B T}} + 1} - 1 \right) \right) \quad (2.24)$$

$$\text{wenn} \quad \sqrt{4 \frac{n_D}{N_C} e^{\frac{E_D}{k_B T}}} \gg 1 \quad (2.25)$$

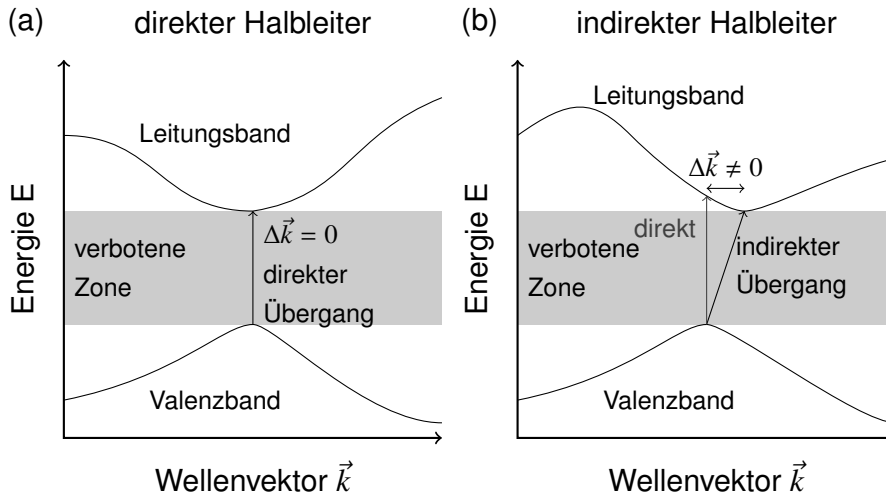


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge in (a) direkten und (b) indirekten Halbleitern.

$$\Rightarrow E_F = E_C - \frac{1}{2}E_D + k_B T \ln \frac{n_D}{N_C} = \frac{E_C + (E_C - E_D)}{2} + k_B T \ln \frac{n_D}{N_C} \quad (2.26)$$

Durch die Dotierung verschiebt sich die Fermi-Energie in Richtung der Bandkanten. Da wesentlich mehr Ladungsträger in die Bänder gelangen, steigt die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen an. Für den Fall, dass die Fermi-Energie in einem der Bänder liegt, spricht man von einem entarteten Halbleiter.

Weiterhin können Halbleiter nach den möglichen elektronischen Übergängen charakterisiert werden. Das Valenzbandmaximum befindet sich üblicherweise in der Brillouin-Zonenmitte, auch wenn Halbleiter wie Graphen hier eine Ausnahme machen. Liegt das Leitungsbandminimum ebenfalls in der Brillouin-Zonenmitte, so spricht man von einem direkten Halbleiter (Abb. 2.1(a)). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, handelt es sich um einen indirekten Halbleiter (Abb. 2.1(b)). Die Benennung erfolgt nach der Art der elektronischen Übergänge im Halbleiter. In einem direkten Halbleiter wird bei der Absorption eines Photons der Impuls ( $\vec{k}$ -Wert) eines Elektrons nur unwesentlich verändert (durch einen kleinen Beitrag des Photonenimpulses). In einem indirekten Halbleiter ist neben der Absorption der Energie des Photons auch eine Änderung des Impulses nötig, wenn nur die Bandlücke übersprungen werden soll. Die Änderung wird durch eine Gitterschwingung (Absorption eines Phonons) ermöglicht. Auch in indirekten Halbleitern sind direkte Übergänge möglich, die dafür benötigte Energie ist jedoch deutlich größer als die Bandlücke.

Bei einer Anregung eines Elektrons ins Leitungsband wird das Elektron thermalisieren. Das bedeutet, dass der Teil der Anregungsenergie, der größer als die Bandlücke ist, an das Kristallgitter abgegeben wird. Die Thermalisierung geschieht auf einer Zeitskala im Bereich von Femtosekunden. Das Elektron verbleibt dann für eine bestimmte Zeit im Leitungsband

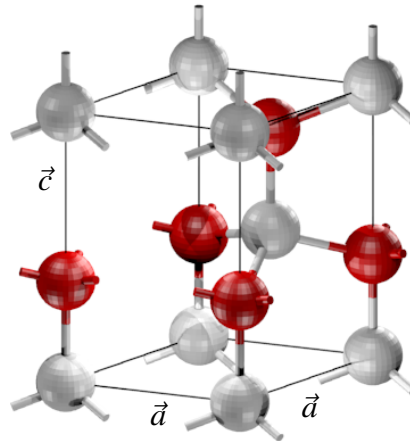


Abbildung 2.2: Gezeigt ist die Einheitszelle des Zinkoxids. Sauerstoffatome sind rot, die Zinkatome sind grau.

an der Bandkante, bis es rekombiniert. Im Prinzip bildet sich an der Bandkante ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. Durch die hohe relative Permittivität von Festkörpern ist die Bindungsenergie jedoch niedrig und liegt im Bereich von einigen 10 meV. Diese Elektron-Loch-Paare bezeichnet man als Wannier-Mott-Exzitonen. Sie können häufig schon aufgrund ihrer niedrigen Bindungsenergie bei Raumtemperatur dissoziieren.

### Die Eigenschaften von Zinkoxid (ZnO)

Das anorganische Material, das in dieser Arbeit verwendet wird, ist das ZnO. Innerhalb der Hybridsolarzellen dient es als leitfähige Schicht und bildet ZnO-Nanostrukturen, deshalb wird in diesem Abschnitt auf seine Eigenschaften eingegangen. ZnO wächst in der hexagonalen Wurtzitstruktur und besitzt eine nicht symmetrische Einheitszelle entlang der c-Achse (siehe Abbildung 2.2). Die Wurtzitstruktur wird der Punktgruppe 6mm und den Raumgruppen  $C_{6v}^4$  bzw.  $P6_3mc$  zugeordnet. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 3,249 \text{ \AA}$  und  $c = 5,2042 \text{ \AA}$  [16]. Die Asymmetrie verleiht dem ZnO Eigenschaften wie die Piezoelektrizität und das Vorhandensein polarer Oberflächen. Das Wachstum entlang der  $[0001]$ -Richtung wird als Zn-terminiert bzw. Zn-polar bezeichnet, das Wachstum entlang der  $[000\bar{1}]$ -Richtung bezeichnet man als O-terminiert bzw. O-polar. ZnO ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,37 eV bei Raumtemperatur und einer Exzitonenbindungsenergie von ungefähr 60 meV [16–18]. Die Bandstruktur ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die hohe Exzitonenbindungsenergie sorgt dafür, dass die Exzitonen auch bei Raumtemperatur stabil sind. Das Material ist nach seiner Herstellung immer n-leitend und die n-Leitung kann durch Dotierung (z. B. durch Aluminium [20, 21]) noch verstärkt werden. Allerdings nimmt die Beweglichkeit des ZnO mit steigender Ladungsträgerdichte ab [21, 22]. Die hohe Leitfähigkeit und die

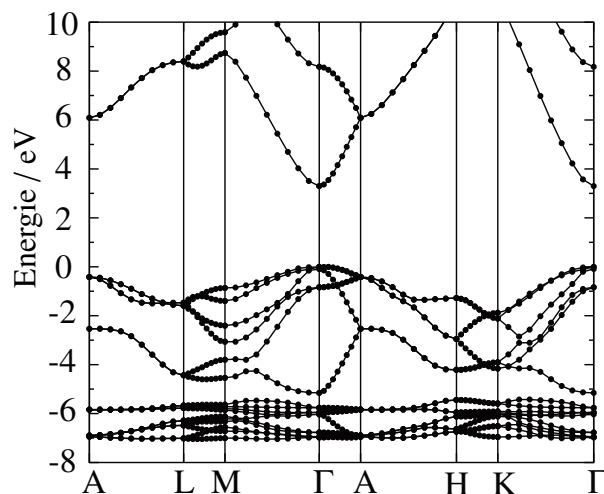


Abbildung 2.3: Gezeigt ist die berechnete Bandstruktur von ZnO mittels DFT und dem HSE-Hybridfunktional (aus [19]). Die Energie des Valenzbandmaximums wurde auf 0 eV gesetzt.

große Bandlücke machen das Material für optoelektronische Anwendungen im UV-Bereich interessant. Es wären sogar Laser-Anwendungen denkbar. Allerdings ist es bisher nicht gelungen eine stabile p-Dotierung zu erreichen [23]. Verwendung findet ZnO in piezoelektrischen Bauelementen und als transparentes leitfähiges Oxid z. B. als Frontseitenkontakt für Solarzellen und letzteres ist auch ein Anwendungsgebiet für die Hybridsolarzellen in dieser Arbeit. Weiterhin besitzt ZnO die Eigenschaft, Nanostrukturen zu bilden. Damit erschließt sich ein weiteres Anwendungsgebiet [16–18]. In der Literatur findet man Beschreibungen von verschiedenen Nanostrukturen (z. B. Säulen, Stäbe, Würfel und Röhren [24–27]), die mit verschiedenen Verfahren wie gepulste Laserdeposition (PLD) [16, 18, 28], chemische Gasphasenabscheidung (CVD) mit und ohne Gold als Katalysator [26, 29, 30] und dem Abscheiden aus einer Lösung [31–34] realisiert wurden. Die Nanostrukturen werden für diese Arbeit dazu benutzt, die durch Lichtabsorption im PCPDTBT entstandenen Exzitonen an der Grenzfläche zwischen ZnO und PCPDTBT zu trennen.

## 2.2 Beschreibung von organischen Materialien

Im Gegensatz zu Festkörpern, die aus allen chemischen Elementen bestehen können, werden organische Materialien hauptsächlich aus genau sechs chemischen Elementen gebildet. Es handelt sich um Kohlenstoff, der der Hauptbestandteil organischer Materialien ist, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Häufig nur als Einzelatome sind auch andere chemische Elemente am Aufbau organischer Materialien beteiligt. Da im Gegensatz



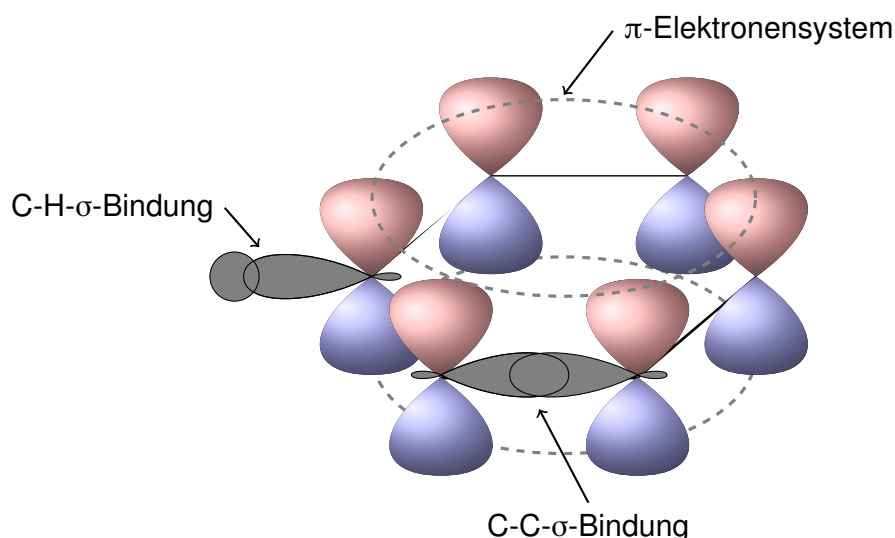


Abbildung 2.4: Gezeigt ist das Orbitalmodell von Benzen. Die  $\pi$ -Orbitale überlappen im Benzenmolekül, so dass die  $\pi$ -Bindungen untereinander gleichwertig sind und ein  $\pi$ -Elektronensystem bilden. Exemplarisch ist auch eine C-H- $\sigma$ -Bindung eingezeichnet.

zu Kristallen die Atome nicht in einem Gitter angeordnet sind, ergibt sich durch den Wegfall der verschiedenen Symmetrien eine Vielzahl neuer Möglichkeiten, in der die Atome angeordnet und miteinander Bindungen eingehen können. Die mögliche Zahl organischer Verbindungen überschreitet deutlich die Zahl der beschriebenen Kristalle.

Ebenso groß wie die Zahl organischer Verbindungen ist auch die Zahl ihrer Eigenschaften. Diese werden bestimmt durch die Art und Anordnung der Atome in einem Molekül und der Wechselwirkung zwischen ihnen. Die Bindungen innerhalb eines Moleküls sind hauptsächlich kovalent. Zwischen Molekülen und/oder Teilen von ihnen herrscht die van-der-Waals-Bindung. Wenn Moleküle durch das Vorhandensein von elektropositiven bzw. elektronegativen Atomen oder Atomgruppen einen elektrischen Dipol besitzen, so ist auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Bedeutung. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen können dazu führen, dass sich Moleküle oder Polymere wieder in einem Gitter anordnen und einen Kristall bilden. Es hängt häufig jedoch von den Präparationsbedingungen ab, ob sich ein Kristall bzw. kristalline Bereiche bilden oder nicht.

Atome gehen untereinander Bindungen ein, weil dadurch die Gesamtenergie des Moleküls niedriger ist als die Summe der Einzelenergien der beteiligten Atome. Durch eine Bindung entstehen aus zwei Atomorbitalen zwei neue Molekülorbitale. Ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des (der) Elektrons (Elektronen) symmetrisch um die Kernverbindungsachse verteilt, so spricht man von einer  $\sigma$ -Bindung, ansonsten handelt es sich um eine  $\pi$ -Bindung. Zur Veranschaulichung wird das Orbitalmodell von Benzen in Abbildung 2.4 gezeigt. Von

den zwei Molekülorbitalen, die durch eine Bindung entstehen, erhöht eines die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomkernen, das andere Molekülorbital senkt sie und das teilweise bis auf 0. Durch eine Erhöhung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Molekülorbital zwischen den Atomkernen erhöht sich die Coulomb-Abschirmung der Atomkerne und es verringert sich die elektrostatische Abstoßung der Atomkerne. Dadurch sinkt die Gesamtenergie des Systems. Molekülorbitale in denen das der Fall ist, bezeichnet man als bindende Molekülorbitale und umschreibt sie je nach Bindungstyp als  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Orbitale. Im Fall einer Absenkung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomkernen tritt genau der gegenteilige Effekt ein. Die Coulomb-Abschirmung verringert sich, wodurch die Coulomb-Abstoßung größer wird und es mehr Energie benötigt, damit das Elektron in dieses Molekülorbital wechseln kann. Solche Molekülorbitale bezeichnet man als antibindende Molekülorbitale und bezeichnet sie als  $\sigma^*$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale. Die Energie die aufgewendet werden muss, um ein Elektron in ein antibindendes Molekülorbital zu heben, ist immer größer als der Energiegewinn der erzielt wird, wenn ein Elektron ein bindendes Molekülorbital besetzt. Die energetische Aufspaltung zwischen bindendem und antibindendem Molekülorbital ist für eine  $\sigma$ -Bindung größer als für eine  $\pi$ -Bindung, weil die Coulomb-Abschirmung der Atomkerne durch Elektronen auf der Kernverbindungsachse größer ist als durch Elektronen in einem  $\pi$ -Orbital neben ihr. Die  $\pi$ -Bindungen sind dadurch chemisch reaktiver. Durch ein Aufbrechen der  $\pi$ -Bindungen und dem Entstehen zweier neuer  $\sigma$ -Bindungen könnte die Gesamtenergie weiter gesenkt werden. Damit einher geht auch die Änderung der Konformation des Moleküls.

Eine Eigenschaft von Atomen, die in organischen Materialien häufig vorkommt, ist die Hybridisierung von Atomorbitalen. Beispielhaft für den Kohlenstoff würde man im Schalenmodell erwarten, dass sich zwei Elektronen im 1s-Orbital, zwei Elektronen im 2s-Orbital und je ein Elektron in zwei von drei 2p-Orbitalen aufhalten. Da nur die Valenzelektronen zur chemischen Bindung beitragen, würde man erwarten, dass sich bei Elektronen im 2s-Orbital andere Bindungen bilden als mit den Elektronen aus den 2p-Orbitalen. Die Bindungslängen und -winkel zueinander müssten unterschiedlich sein. Tatsächlich werden jedoch immer gleichartige Bindungen mit gleichen Bindungslängen und gleichen Bindungswinkeln zueinander festgestellt. Das geschieht, weil sich im Fall des Kohlenstoffs s- und p-Orbitale hybridisieren. Das bedeutet, dass sich aus den s- und p-Orbitalen neue Hybridorbitale ( $sp^n$ -Orbitale) bilden, die untereinander gleichartig sind. Waren s- und p-Orbitale noch symmetrisch in ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit, so sind die  $sp^n$ -Hybridorbitale asymmetrisch. Welche Orbitale sich bilden, hängt davon ab, in welchem Hybridisierungszustand sich das Kohlenstoffatom sich befindet. Es gibt den  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Zustand, in dem sich jeweils zwei, drei bzw. vier Hybridorbitale bilden, die dann auch als  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Orbitale bezeichnet werden. Mathematisch beschrieben werden die Hybridorbitale als Linearkombinationen

der ungestörten Orbitale. Für die Wellenfunktion der sp-Hybridorbitale kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit schreiben

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s + \Psi_{p_x}) \quad (2.27)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s - \Psi_{p_x}) \quad , \quad (2.28)$$

ebenso gilt für die sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s + \sqrt{2}\Psi_{p_x}) \quad (2.29)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\Psi_s - \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\Psi_{p_y}\right) \quad (2.30)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\Psi_s - \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\Psi_{p_y}\right) \quad , \quad (2.31)$$

und für die sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \quad (2.32)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}(\Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \quad (2.33)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(\Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}) \quad (2.34)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2}(\Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}) \quad . \quad (2.35)$$

Die anderen nicht genannten Orbitale bleiben unverändert. Der Bindungswinkel zwischen sp-Hybridorbitalen beträgt 180°. Für den sp<sup>2</sup>-hybridisierten Zustand beträgt der Bindungswinkel zwischen sp<sup>2</sup>-Orbitalen 120° und die Orbitale liegen alle in einer Ebene, während für den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Zustand die sp<sup>3</sup>-Orbitale einen Tetraeder bilden und jeweils zueinander den Tetraederwinkel von 109,5° einschließen.

Um die Energie einer Bindung auszurechnen, konstruiert man sich mittels der LCAO- (*linear combination of atomic orbitals*)-Näherung ein Molekülorbital  $\Psi$  aus verschiedenen Atomorbitalen  $\varphi_i$

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (2.36)$$

und definiert die Coulomb-Integrale

$$\alpha_i = \int \varphi_i^* H \varphi_i dV \quad , \quad (2.37)$$

die Resonanzintegrale

$$\beta_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j dV \quad , \quad (2.38)$$

und die Überlappintegrale

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dV \quad . \quad (2.39)$$

Die Gesamtenergie des Molekülorbitals berechnet sich als Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \quad . \quad (2.40)$$

Diesen Ausdruck verwendet man, um gemäß des Variationsprinzips an den einzelnen Koeffizienten  $c_i$ , die Gesamtenergie zu minimieren. Man erhält für die Bedingungen  $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$  ein lineares, homogenes Gleichungssystem

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = \sum_j \delta_{ij}(\alpha_i - E)c_i + (1 - \delta_{ij})(\beta_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad , \quad (2.41)$$

wobei  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Symbol bezeichnet. Das Gleichungssystem hat genau dann eine Lösung, wenn die dazugehörige Säkulardeterminante 0 ist.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} - ES_{12} & \cdots & \beta_{1n} - ES_{1n} \\ \beta_{21} - ES_{21} & \alpha_2 - E & \cdots & \beta_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{n1} - ES_{n1} & \beta_{n2} - ES_{n2} & \cdots & \alpha_n - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.42)$$

Damit lassen sich die Energieeigenwerte und die dazugehörigen Eigenvektoren  $c_i$  bestimmen. Die Berechnung der verschiedenen Integrale ist jedoch sehr aufwendig, deshalb sind Näherungen notwendig. Eine der bekanntesten und am häufigsten angewandten Näherungen ist die Hückel-Näherung. Die Hückel-Näherung beschreibt nur  $\pi$ -Bindungen. Die  $\sigma$ -Bindungen geben in dieser Näherung ein starres Gitter vor, das nur die Geometrie beschreibt. Unabhängig von ihren Bindungspartnern und ihrer Oxidationszahl werden alle Kohlenstoff-

tome als gleich betrachtet, d. h. alle  $\alpha_i$  sind gleich  $\alpha$ . Alle Überlappintegrale werden  $S_{ij} = 0$  gesetzt. Die Resonanzintegrale  $\beta_{ij}$  zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen werden gleich  $\beta$  gesetzt, alle anderen sind  $\beta_{ij} = 0$ . Für das Beispielmolekül Benzen ergibt sich damit folgende Säkular determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad . \quad (2.43)$$

Die dazugehörigen Energieeigenwerte sind  $E = \alpha \pm 2\beta$  und  $E = \alpha \pm \beta$ , welcher zweifach entartet ist. Die Gesamtenergie des  $\pi$ -Elektronensystems ist damit  $E = 6\alpha + 8\beta$ . Das ist um  $2\beta$  größer als die Energie von drei einzelnen  $\pi$ -Bindungen und stabilisiert dadurch das Molekül gegen räumliche Änderungen der Molekülstruktur (Verdrehungen, Verbiegungen) und chemische Reaktionen.  $\beta$  hat typischerweise die Größe von  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $0,78 \text{ eV/C-Atom}$  und kann als Delokalisierungsenergie bezeichnet werden.

Durch das  $\pi$ -Elektronensystem entstehen neue elektronische Zustände, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit über das ganze Molekül verteilt ist. Durch Auswahl und Anordnung der Atome in Moleküle können ihre Eigenschaften über einen weiten Bereich eingestellt werden. Das  $\pi$ -Elektronensystem verändert sich dadurch so, dass die Leitfähigkeit von Isolatoren über Halbleiter bis zu Leitern variieren kann. Es bildet sich ein das ganze Molekül umfassendes Molekülorbital heraus. Das höchste besetzte Molekülorbital bezeichnet man als HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und beim niedrigsten unbesetzten Molekülorbital handelt es sich um das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Die Differenz zwischen HOMO und LUMO beträgt üblicherweise mehrere eV. Für das Beispielmolekül Benzen ist die HOMO-LUMO-Lücke  $5,9 \text{ eV}$  groß [35].

Nach einer elektronischen Anregung befindet sich ein Elektron im LUMO und das zurückgebliebene Loch im HOMO. Durch die niedrige relative Permittivität ist die Coulomb-Abschirmung zwischen Elektron und Loch nur schwach ausgeprägt, es besteht eine vergleichsweise starke elektrostatische Anziehung zwischen Elektron und Loch. Dadurch sind Elektron und Loch auf dem gleichen Molekül lokalisiert und bilden ein Frenkel-Exziton mit einer Bindungsenergie in der Größenordnung von mehreren  $100 \text{ meV}$ .

Eine elektronische Anregung in organischer Materie kann auf zwei Wegen übertragen werden. Es gibt zum einen den Förster- und zum anderen den Dexter-Energietransfer. Der Förster-Energietransfer basiert auf der resonanten Dipol-Dipol-Kopplung zwischen dem Mo-

lekül(-teil), auf dem das Exziton lokalisiert ist und das als Donator bezeichnet wird, und dem Molekül(-teil), auf den die Exzitonene Energie wechseln kann und das als Akzeptor bezeichnet wird. Der Förster-Energietransfer hat eine Reichweite von typischerweise weniger als 10 nm. Er ist sehr schnell (Übergangszeit  $10^{-9}$  s), strahlungslos und es nehmen nur Exzitonen an ihm teil, bei denen der Gesamtspin von Elektron und Loch  $S = 0$  ist (Singulett-Exzitonen). Die Transferrate ist

$$k_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 . \quad (2.44)$$

Dabei ist  $R_0$  der Förster-Radius, bei dem der Energietransfer noch zu 50 % erfolgt und  $\tau$  ist die Lebensdauer des angeregten Zustands des Donators. Der Förster-Radius ist umso größer, je größer der spektrale Überlapp zwischen der Donatoremission und der Akzeptorabsorption ist. Parallel dazu gibt es den Dexter-Energietransfer, der auf dem Elektronenaustausch zwischen Donator und Akzeptor beruht. Der Transfer ist proportional zum Überlapp der Elektronenwellenfunktionen von Donator und Akzeptor. Der Dexter-Energietransfer ist deshalb kurzreichweitig. Typischerweise beträgt die Reichweite weniger als 2 nm. Es nehmen sowohl Singulett- als auch Triplett-Exzitonen an ihm teil. Beim Dexter-Energietransfer ist der Gesamtspin erhalten.

### Die Eigenschaften von PCPDTBT

Das Material, das für diese Arbeit benutzt wurde und in dem die Lichtabsorption stattfindet, ist das PCPDTBT. Die Strukturformel des PCPDTBT sieht man in Abbildung 2.5. Das PCPDTBT ist sogenanntes als Elektronendonator-Elektronenakzeptor-Copolymer aufgebaut. In solchen Polymeren wechseln sich Monomere aus Elektronendonatoren (hier der Cyclopentadithiophenblock) und Elektronenakzeptoren (hier der Benzothiadiazolblock) ab. Durch die Hybridisierung der elektronischen Zustände des Elektronendonatorblocks und des Elektronenakzeptorblocks erreicht das PCPDTBT seine kleine Bandlücke von 1,46 eV [36, 37] und vermeidet damit die hohen Absorptionsverluste anderer Polymere mit größerer Bandlücke. Für die Position des HOMO wird in Literatur ein Wert von 5,2–5,3 eV in einem Polymerblend angegeben [38, 39]. Es wird in organischen Solarzellen in Verbindung mit Phenyl- $\text{C}_{61}$ -Buttersäuremethylester (PCBM) verwendet und dient in ihnen wie auch den Hybridsolarzellen dieser Arbeit als Elektronendonator [39, 40]. Das PCPDTBT ist p-leitend und hat aufgrund der amorphen Struktur in einer Polymerschicht eine Löcherbeweglichkeit von  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [39].

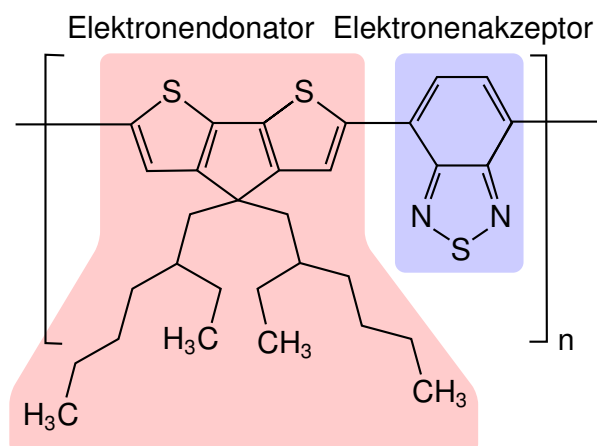


Abbildung 2.5: Strukturformel des PCPDTBT mit dem Cyclopentadithiophenblock als Elektronendonatorblock (rot) und dem Benzothiadiazolblock als Elektronenakzeptorblock (blau).

## 2.3 Grundlagen der gepulsten Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition ist ein physikalisches Abscheideverfahren, bei dem die Energie eines gepulsten Lasers benutzt wird, um Material von einem Target zu verdampfen, damit es sich auf einem Substrat abscheiden kann. Üblicherweise findet die Deposition im Vakuum statt. Da nur das Material des Targets und nur wenige Atome vom Restgas am Wachstum der Probe beteiligt sind, eignet sich dieses Verfahren dazu sehr reine, qualitativ hochwertige Schichten herzustellen. Jedoch hängt die Qualität der Materialsysteme von der Temperatur, der Restgasatmosphäre, des Restgasdrucks und der Laserleistung ab [41, 42]. Bei passend gewählten Depositionsparametern ist die Zusammensetzung des Probenmaterials in vielen Fällen gleich der Zusammensetzung des Targetmaterials [21]. Ursprünglich wurden diese Eigenschaften der PLD ausgenutzt, um Hochtemperatursupraleiter herzustellen [43, 44]. Es kann aber ebenso gut eine Dotierung der hergestellten Schichten eingestellt und kontrolliert werden [45, 46]. Alternativ zur Dotierung des Targets besteht die Möglichkeit durch die Wahl des Hintergrundgases in der PLD die zu wachsende Schicht zu dotieren [47].

Der PLD-Prozess kann in mehrere Phasen zerlegt werden. Zunächst findet die Absorption der Laserstrahlung im Target statt, daran schließt sich die Ablation des Targetmaterials und seine Ausbreitung in einer Plasmawolke und zuletzt der Einbau des abgetragenen Materials in ein Kristallgitter auf dem Substrat an.

Während der Absorption wechselwirkt das eingestrahlte Laserlicht mit dem elektronischen System des Targetmaterials und versetzt viele Elektronen in einen angeregten Zustand. Die Laserwellenlänge muss dazu klein genug sein, damit die Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband gelangen können. Die angeregten Elektronen können nun thermalisieren

und einen Teil ihrer Energie an Gitterschwingungen und damit das Kristallgitter abgeben, so dass es zu einem thermischen Materialabtrag kommt. Sofern ein Teil der Laserenergie im Elektronensystem verbleibt, kann das auch zu einem photolytischen Materialabtrag hervorrufen [48]. Beim thermischen Materialabtrag wird das Targetmaterial erwärmt und kann bei Überschreiten der Sublimations- bzw. Siedetemperatur verdampfen. Das passiert genau dann, wenn der Energieeintrag in das Targetmaterial größer ist als die Wärmeabfuhr in tiefer liegende Schichten oder den Targethalter. Charakteristisch ist eine lineare Abhängigkeit der Abtragsmenge von der Energiedichte des Laserstrahls, wenn der Energieeintrag als Oberflächenquelle behandelt werden kann. Sollten die optischen Eindringtiefe und die Wärmeeindringtiefe von der gleichen Größenordnung sein, so muss der Energieeintrag als Volumenquelle behandelt werden und es ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit des Materialabtrags von der Energiedichte [48]. Der photolytische Materialabtrag kann wiederum auf zwei unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt werden. Zum einen gibt es die Photoablation und zum anderen den photoinduzierten elektronischen Materialabtrag. Bei der Photoablation genügt die Photonenenergie um die Bindungen der Atome zu lösen. Die einzelnen Atome und Moleküle können so direkt desorbieren. Charakteristisch für diesen Prozess ist das Fehlen einer Energieschwelle [48]. Beim photoinduzierten elektronischen Materialabtrag regen die eingestrahlt Photonen Elektronen in der Umgebung von Defekten an. Es können Plasmonen entstehen, Elektronen ins Leitungsband angeregt werden oder es kann zur Photoemission von Elektronen kommen. Durch Diffusion oder Photoemission entsteht eine positive Raumladung um die Defekte. Mit ihrer Hilfe können Ionen aus dem Festkörper herausbeschleunigt werden. Beim photoinduzierten elektronischen Materialabtrag existiert typischerweise eine Energiedichteschwelle [48].

Im Anschluss an die Ablation des Targetmaterials entsteht eine Plasmawolke aus Ionen, Elektronen und neutralen Atomen. Diese Plasmawolke steht senkrecht auf dem Target. Bei der Expansion des Plasmas kann man in Abhängigkeit vom Hintergrunddruck (Prozessdruck) zwei verschiedene Modelle angeben, die die Ausbreitung des Plasmas beschreiben. Es handelt sich um strömungsmechanische Modelle für Hintergrunddrücke  $\geq 1$  mbar und um Schockwellen- bzw. Reibungsmodelle für alle niedrigeren Hintergrunddrücke [48, 49]. Bei hohen Hintergrunddrücken weitet sich in der Regel die Plasmawolke durch Stöße mit den Atomen des Prozessgases auf. Mit dem Abstand vom Target zum Substrat verringert sich immer die Teilchendichte. Die Teilchendichte am Substrat ist damit unter anderem eine Funktion des geometrischen Aufbaus der PLD, des Prozessgaspartialdrucks und der Intensität des eingestrahlt Laserlichts. Die Teilchengeschwindigkeit ist ebenso abhängig vom Hintergrunddruck. Bei niedrigem Hintergrunddruck besitzen die Teilchen eine hohe Teilchengeschwindigkeit, welche sich bei hohem Hintergrunddruck durch Stöße verringert [49]. Der Hintergrunddruck hat ebenso einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Plasmas aus



ionisierten und neutralen Spezies und ihre Lebensdauer [49]. Das kann unter anderem auch die Dotierung der wachsenden Schicht beeinflussen [47].

Nachdem die Teilchen aus der Plasmawolke das Substrat erreicht haben, werden sie in der Regel adsorbiert. Abhängig von ihrer Energie können sie unter anderem Fehler im Schichtwachstum induzieren [47] oder bereits im Gitter eingebaute Atome wieder herauslösen. Letzteres senkt die Wachstumsrate des Wachstumsprozesses. Diese Prozesse sind nur für hochenergetische Teilchen relevant. Bei niedrigen Temperaturen geht ein größerer Teil der Energie verloren, wodurch diese beiden Prozesse unterdrückt werden. Sofern ihre Energie niedrig ist, können sie auf dem Substrat für eine gewisse Zeit diffundieren. Die Teilchen werden dann entweder in das Kristallgitter eingebaut oder sie desorbieren wieder. Auch diese Prozesse sind temperaturabhängig.

## **2.4 Photoelektronenspektroskopie (PES)**

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine Analysemethode, die dazu dient, die elektronischen Eigenschaften einer Probe zu bestimmen. Dabei wird der von Albert Einstein beschriebene Photoeffekt benutzt [50]. Das Grundprinzip der PES besteht darin, mit Photonen Elektronen in der Probe anzuregen, die zur Oberfläche diffundieren und die Zahl der Photoelektronen nach ihrem Austritt aus der Probe mit einem Spektrometer energieaufgelöst zu messen.

Im Abschnitt 2.4.1 wird der grundlegende Prozess der PES erklärt, während in Abschnitt 2.4.2 zusammengefasst wird, welche Materialeigenschaften mit der PES gemessen werden können. Der letzte Abschnitt 2.4.3 fasst die Effekte zusammen, die an Grenzflächen auftreten und mit der PES gemessen werden können.

### **2.4.1 Prozess der Photoemission**

Für die physikalische Beschreibung der Photoemission existieren zwei grundlegende Modelle. Es gibt zum einen das Drei-Schritt-Modell, das den Prozess der Photoemission in drei voneinander getrennte Teilschritte zerlegt. Es handelt sich dabei um die Anregung der Elektronen in der Probe durch die eingestrahlt Photonen, die Diffusion der Elektronen zur Oberfläche und anschließende Emission aus der Probe. Dieses Modell ist anschaulich und gut geeignet, um den Prozess der Photoemission zu erklären, aber die quantenmechanisch korrekte Beschreibung gelingt nur mit dem Ein-Schritt-Modell. Es beschreibt die Photoemission als Anregung der Wellenfunktion des Elektrons in der Probe, die sich dann zeitabhängig in der Probe und auch zur Oberfläche ausdehnt und auch außerhalb der Probe verschieden von Null ist.

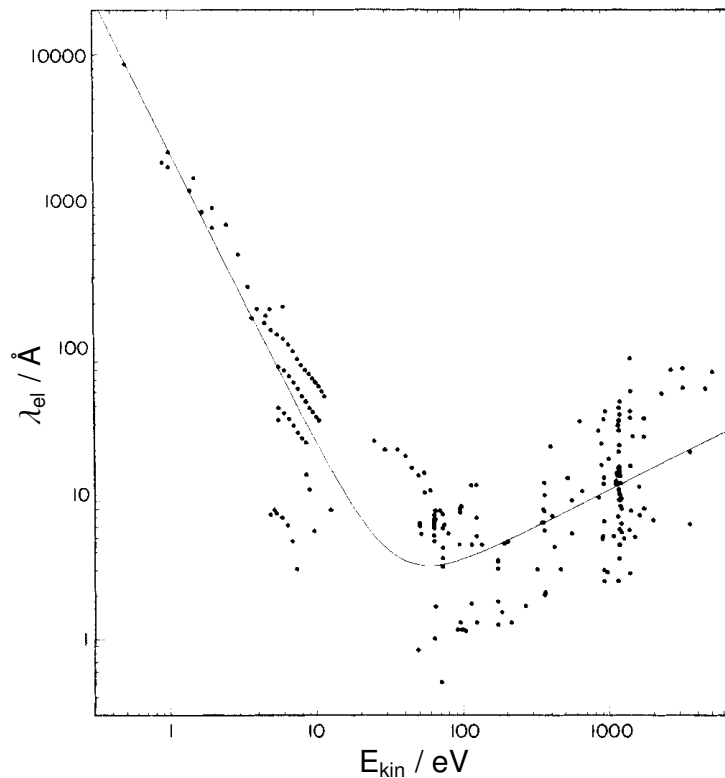


Abbildung 2.6: Gezeigt ist eine universelle Kurve für die mittlere freie Weglänge von Elektronen  $\lambda_{el}$  in Festkörpern über der kinetischen Energie  $E_{kin}$  (aus [51]).

Die Photonen zur Anregung der Elektronen erhält man durch Anregung kernnaher Übergänge in Röntgenröhren, Helium-Gasentladungslampen für Anregung im UV-Bereich oder durch Röntgenbeugung an einem Gitter, wenn weißes Synchrotronlicht als Quelle benutzt wird. Die Anregung von Elektronen durch Photonen geschieht sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche der Probe. Bedingt durch die energieabhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen  $\lambda_{el}$  in der Probe werden nur die Elektronen nahe der Oberfläche ins Vakuum emittiert. Die Photoelektronenspektroskopie ist damit eine sehr oberflächensensitive Methode. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen beträgt typischerweise nur 1–3 nm. Sie ist im Wesentlichen energieabhängig und nur schwach materialabhängig. Das führt dazu, dass eine universelle Kurve für  $\lambda_{el}$  angegeben werden kann (siehe auch Abbildung 2.6) [51]. Zusätzlich hängt die Zahl der emittierten Photoelektronen vom Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  der Photonenabsorption ab. Weiterhin variiert die Zahl der gemessenen Photoelektronen mit der Transmissionsfunktion des Analysators  $T$  [52]. Zusammen mit der Konzentration  $c$  eines Elements mit der Ordnungszahl  $Z$  ist die Intensität einer XPS-Kernlinie  $N$  einer Schicht mit

der Dicke  $d$

$$I(Z, N, h\nu, E_{\text{kin}}) \sim c(Z) \cdot \sigma(Z, N, h\nu) \cdot T(E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}}) \cdot \lambda_{\text{el}}(E_{\text{kin}}) \cdot \left(1 - e^{-d/\lambda_{\text{el}}(E_{\text{kin}})}\right) \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnet  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie der Photoelektronen und  $E_{\text{pass}}$  die eingestellte Passenergie des Analysators. Durch eine Änderung des Winkels  $\theta$  zwischen Analysator und Probennormalen kann die effektive Dicke der Schicht, aus der man ein Signal erhält, variiert werden. Die effektive Dicke  $d$  (Informationstiefe) ist

$$d = d_{\text{max}} \cdot \cos \theta \quad (2.46)$$

Dadurch ändert sich die Sensitivität des Verfahrens von einer Messung des Volumens der Probe hin zu einer mehr oberflächennahen Messung [52].

Das aus der Probe ausgetretene Elektron wird nun mit einem Analysator energieaufgelöst vermessen. Als Analysatoren haben sich halbkugelförmige Kondensatoranordnungen durchgesetzt [53]. Damit genügend Elektronen den Analysator erreichen können, muss die Messung mindestens im Hochvakuum stattfinden ( $p < 10^{-7}$  mbar). Um auch sehr reine Oberflächen messen zu können, die nicht durch das Restgas in der Vakuumkammer verunreinigt werden, wird häufig im Ultrahochvakuum ( $p < 10^{-9}$  mbar) gemessen. Zur Messung werden die aus der Probe austretenden Elektronen mit Hilfe einer Elektronenoptik auf den Eintrittsspalt eines Analysators fokussiert und auf die Passenergie  $E_{\text{pass}}$  abgebremst. In den Analysatoren wird eine Spannung zwischen den zwei leitenden Halbkugeln angelegt, so dass das entstehende elektrische Feld zwischen ihnen die Elektronen mit der passenden Passenergie auf eine Kreisbahn zwingt, die sie zum Austrittsspalt führt. Alle Elektronen mit einer kinetischen Energie, die verschieden ist von der Passenergie, gelangen nicht zum Austrittsspalt. Nach dem Austrittsspalt werden die Elektronen noch einmal auf eine kinetische Energie in der Größenordnung von  $\approx 3$  keV beschleunigt, und treffen dann auf Kanalelektronenvervielfacher (KEV) (*channel electron multiplier (CEM) / channeltron*), die aus einem einzelnen einfallenden Elektron eine Elektronenlawine von  $10^8$  Teilchen erzeugen, die dann als eigentliches Messsignal detektiert wird. Die integrierte Intensität ist proportional zum Quadrat der Passenergie. Die Auflösung des Spektrums ist linear abhängig von der Passenergie

$$\Delta E_k = \frac{\Delta R}{D} \cdot E_{\text{pass}} \quad (2.47)$$

wobei  $\Delta E_k$  die Differenz zweier kinetischer Energien,  $\Delta R$  die Differenz zweier Radien,  $D$  die Dispersion des Analysators und  $E_{\text{pass}}$  die Passenergie ist. Für den Messprozess bedeutet das, dass ein Kompromiss gefunden werden muss. Einerseits möchte man die Intensität

des gemessenen Signals maximieren, damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis klein ist. Das bedeutet, dass die Passenergie so hoch wie möglich sein sollte. Andererseits soll die Energieauflösung ebenfalls hoch sein, was wiederum bedeutet, dass die Passenergie klein sein sollte.

Abhängig von der Energie der Photonen unterscheidet man zwei Gebiete innerhalb der Photoelektronenspektroskopie. Der Energiebereich von 10–100 eV wird als Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (*ultra violet photoelectron spectroscopy (UPS)*) bezeichnet, während die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*) den Bereich von 100–1500 eV umfasst. Mittels UPS werden die Eigenschaften des Valenzbands untersucht. XPS eignet sich für die Untersuchung kernnaher Orbitale.

In beiden Fällen ist die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}} - \Phi_{\text{Probe}} \quad , \quad (2.48)$$

wobei  $h\nu$  die Photonenenergie,  $E_{\text{bind}}$  die Bindungsenergie der Elektronen und  $\Phi_{\text{Probe}}$  Austrittsarbeit des Materials ist.

Abweichend von Gleichung 2.48 ist das Messsignal des Analysators um seine Austrittsarbeit zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Jedes Spektrometer bzw. jede Messung muss daher an einem Standard kalibriert bzw. referenziert werden. Dazu verwendet man üblicherweise hochreine Silber- oder Goldkristalle, die auch im Vakuum gelagert werden, um eine Verunreinigung der Oberfläche auszuschließen.

### 2.4.2 PES zur Bestimmung der Materialeigenschaften

XPS wird verwendet, um mehr über den Aufbau eines Kristalls oder Moleküls zu erfahren. Dazu werden Anzahl und die Art der eingegangenen chemischen Bindungen bestimmt. Aus den XPS-Messungen werden in der Regel die Bindungsenergien der Elektronen bestimmt und üblicherweise den Atomorbitalen zugeordnet. Die Bindungsenergie eines Elektrons in einem Kernorbital ist abhängig von der chemischen Umgebung des Atoms. Als chemische Verschiebung (*chemical shift*) bezeichnet man die Änderung der Bindungsenergie in Bezug auf einen Standard. Die chemische Verschiebung ist abhängig von den chemischen Bindungen, die eingegangen wurden. Sie liegt in der Größenordnung von 1 eV.

Eine weitere wichtige Materialeigenschaft ist die Austrittsarbeit. Beim Photoemissionsprozess können die Elektronen während der Diffusion zur Oberfläche an anderen Elektronen und Atomrümpfen gestreut werden. Durch diese Streuprozesse verlieren sie Energie. Da nur Elektronen mit einer Energie größer als der Austrittsarbeit die Probe verlassen können, haben die meisten Photoelektronen, die die Probe verlassen, nur eine sehr kleine kinetische Energie.

Deshalb erreicht die Mehrheit von ihnen nicht den Analysator. Um dennoch ein Signal zu messen, wird zwischen Probe und Analysator ein elektrisches Potenzial (typisch sind 10 V) angelegt, das die Photoelektronen beschleunigt. Bei der Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen kommt es um den Punkt der Austrittsarbeit plus der zusätzlichen kinetischen Energie durch das elektrische Feld zu einer drastischen Änderung im Spektrum. Vor diesem Punkt ist die Intensität nahe null und steigt hinter diesem Punkt linear an. Den Punkt vor dem Anstieg bezeichnet man als Sekundärelektronengrenze (*secondary electron cut-off (SECO)*). Nach der Bestimmung dieses Punktes lässt sich die Austrittsarbeit eines Materials einfach ableiten (siehe Abb. 2.7). Die Austrittsarbeit ist die Differenz zwischen Fermi-Energie und Vakuumniveau.

Um ein vollständiges Energieniveauschema angeben zu können, muss auch die Lage der Ionisationsenergie  $IE$  bestimmt werden. Sie wird berechnet als Summe aus Austrittsarbeit und Lochinjektionsbarriere (*hole injection barrier (HIB)*). Die Lochinjektionsbarriere ( $E_{HIB}$ ) bezeichnet die Differenz zwischen dem Beginn des Valenzbands und der Fermi-Energie.

$$IE = \Phi_{\text{Probe}} + \Delta E_{HIB} \quad (2.49)$$

Der Beginn des Valenzbands wird am Ansatz des Spektrums gemessen. Prinzipiell müsste auch die Lage des Leitungsbandes bestimmt werden, was allerdings nur durch inverse Photoelektronenspektroskopie möglich ist.

### 2.4.3 Auftretende Effekte bei der Bestimmung der Energieniveaus

Zuletzt wird in diesem Abschnitt noch darauf eingegangen, welche unterschiedlichen Effekte man an Grenzflächen innerhalb der Hybridsolarzelle messen kann.

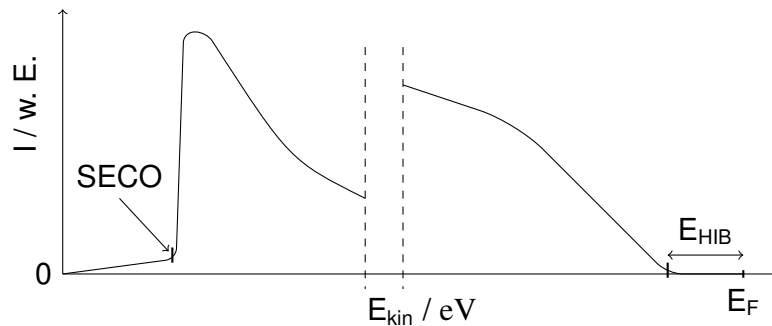


Abbildung 2.7: Schematische Kurve der Intensität  $I$  eines UPS-Spektrums über der kinetischen Energie der Photoelektronen  $E_{\text{kin}}$  mit eingezeichneten Messpunkten. Dabei bezeichnet  $SECO$  die Sekundärelektronengrenze,  $E_{HIB}$  die Lochinjektionsbarriere und  $E_F$  die Fermi-Energie.

Eine Änderung der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen kann auf eine Bandverbiegung hindeuten. Eine Bandverbiegung bezeichnet die durch Oberflächenladungen hervorgerufene Differenz der Bänder und Energieniveaus eines Festkörpers zwischen seiner Oberfläche und seinem Volumen. Eine Bandverbiegung erkennt man an unterschiedlichen Bindungsenergien für Photoelektronen aus oberflächennahen und -fernen Schichten. Um Photoelektronen aus verschiedenen Tiefen der Probe zu detektieren, kann man die Anregungsenergie  $h\nu$  oder durch einen anderen Austrittswinkel der Probe die Zahl der gemessenen Photoelektronen auf oberflächennähere Schichten einschränken.

Wenn zwei Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten nacheinander aufgebracht werden, dann können verschiedene Effekte auftreten. In anorganischen Festkörpern werden solange Elektronen vom Material mit der niedrigeren Austrittsarbeit in das Material mit der höheren Austrittsarbeit eindringen, bis sich die Lage der Fermi-Niveaus angeglichen hat. Es findet eine Angleichung der Fermi-Niveaus statt. Es entsteht eine Raumladungszone und an der Grenzfläche bildet sich ein Grenzflächendipol.

In organischen Materialien ist die Lage des Fermi-Niveaus häufig abhängig vom Substrat und kann innerhalb der Bandlücke von HOMO und LUMO eingestellt werden [54, 55]. Die intrinsische Lage des Fermi-Niveaus in organischen Materialien ist deshalb häufig unbekannt. Eine Angleichung der Fermi-Niveaus ist deshalb schwierig zu beobachten und zu definieren. Es können an Heteroübergängen dennoch im Wesentlichen zwei Effekte auftreten. Es handelt sich zum einen um die sogenannte Vakuumniveauangleichung (*vacuum-level-alignment*) und zum anderen um die Bildung eines Grenzflächendipols. Letzter kann hervorgerufen werden durch einen (partiellen oder ganzzahligen) Ladungstransfer von einem Material ins jeweils andere oder die geordnete Ausrichtung von molekularen Dipolen. Einen Grenzflächendipol erkennt man daran, dass die Austrittsarbeit sich nach der Deposition eines Materials auf einem anderen Material/Substrat ändert, während für die Vakuumniveauangleichung die Austrittsarbeiten gleich sind.

## 2.5 Funktionsweise von Hybridsolarzellen

Die Aufgabe einer Hybridsolarzelle ist es, die Energie von Photonen mittels des inneren Photoeffekts in elektrischen Strom umzuwandeln. Dieser Prozess kann in vier Teilschritte zerlegt werden (siehe auch Abb. 2.8). Ein eingestrahltes Photon muss absorbiert werden (1). Durch die Absorption wird das Photon vernichtet und ein Elektron wird in einen angeregten Zustand versetzt, aus dem es sich aufgrund der niedrigen elektrostatischen Abschirmung des ebenfalls entstandenen Lochs in einen gebundenen Zustand begibt. Es entsteht ein Elektron-Loch-Paar (Exziton). Dieses Exziton muss getrennt werden, wozu es zu einer Grenzfläche

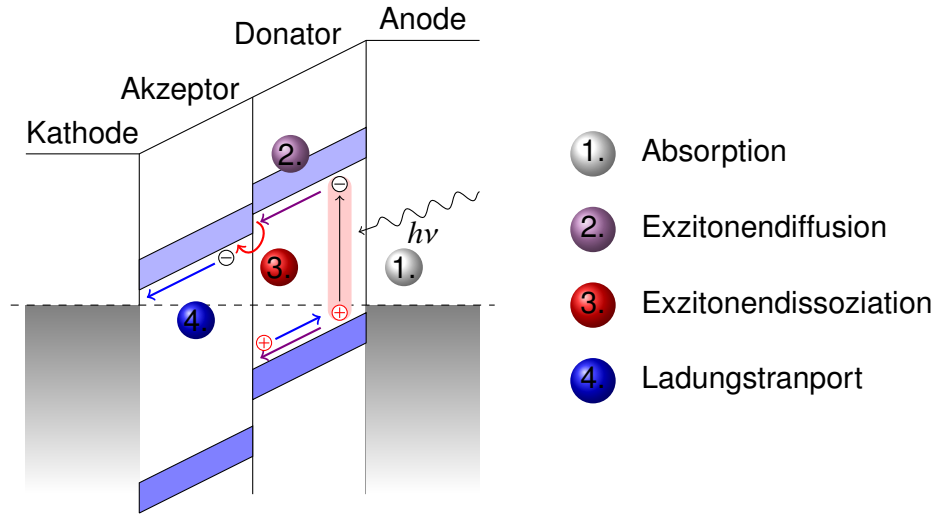


Abbildung 2.8: Schema einer organischen Solarzelle mit zwei aktiven organischen Schichten, die in Abhängigkeit der Lage ihrer Energieniveaus als Donator und Akzeptor bezeichnet werden.

diffundieren muss (2). An dieser Grenzfläche kann die Dissoziation der Exzitonen stattfinden (3). Die jetzt freien Elektronen und Löcher müssen noch von den Elektroden eingesammelt werden (4). Daraus berechnet sich die interne Quanteneffizienz einer Hybridsolarzelle

$$\eta_{IQE} = \eta_A \cdot \eta_{diff} \cdot \eta_{diss} \cdot \eta_{CC} \quad , \quad (2.50)$$

wobei  $\eta_A$  den Wirkungsgrad der Absorption,  $\eta_{diff}$  die Effizienz der Exzitonendiffusion,  $\eta_{diss}$  den Wirkungsgrad der Exzitonendissoziation (*charge transfer*) und  $\eta_{CC}$  die Effizienz des Transports und der Sammlung der Ladungsträger zu bzw. an den Grenzflächen bezeichnet [56, 57]. Die externe Quanteneffizienz der Hybridsolarzelle beachtet noch den Einfluss der Reflexion an der Oberfläche der Hybridsolarzelle. Die externe Quanteneffizienz einer Hybridsolarzelle ist

$$\eta_{EQE} = (1 - R) \cdot \eta_{IQE} \quad , \quad (2.51)$$

wobei  $R$  die Reflektivität der Frontseite der Hybridsolarzelle bezeichnet. Die Quanteneffizienz gibt an, wieviele Ladungsträger pro eingestrahlem Photon zur Funktion der Hybridsolarzelle beitragen. Die Reflektivität und die Absorption sind dabei explizit wellenlängenabhängig.

Die Absorption ( $\eta_A$ ) findet bei den Hybridsolarzellen dieser Arbeit nahezu ausschließlich im Polymer (PCPDTBT) statt. Wobei auch Hybridsolarzellen oder ggf. rein organische Solarzellen mit zwei absorbierenden Materialien denkbar sind.

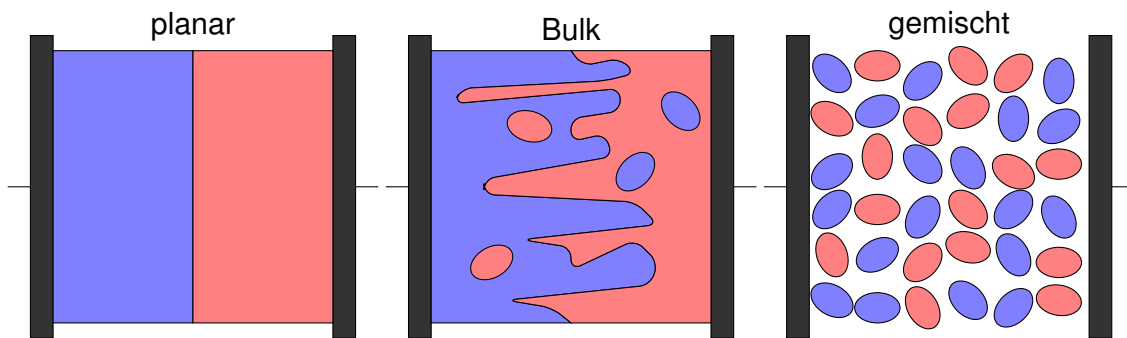


Abbildung 2.9: Schemata verschiedener Grenzflächenmorphologien. Es gibt die planare Grenzfläche, den Bulk-Heteroübergang und die gemischte Morphologie.

Die Effizienz der Exzitonendiffusion ( $\eta_{\text{diff}}$ ) hängt maßgeblich von der Morphologie der Grenzfläche ab. Da die Exzitonendiffusionslänge klein ist ( $\approx 10 \text{ nm}$ ) [10, 11], können an einer planaren Grenzfläche nur wenige Exzitonen getrennt werden. Es wurde deshalb die Morphologie der Grenzfläche geändert [58], um so für eine möglichst große Durchdringung der beiden organischen Materialien zu sorgen. Damit ist trotz der kurzen Exzitonendiffusionslänge sichergestellt, dass idealerweise jedes Exziton eine Grenzfläche erreichen kann. Neben der planaren Grenzflächenmorphologie existiert auch der Bulk-Heteroübergang aus zwei organischen Polymeren, die aus derselben Lösung mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht werden. Bei der Verwendung von zwei Molekülen in der aktiven Schicht spricht man von einer gemischten Morphologie. Schematisch sind die verschiedenen Grenzflächenmorphologien in Abbildung 2.9 dargestellt. Dabei kommt es nicht nur auf maximale Durchdringung und damit die Maximierung der Grenzfläche an sondern auch auf eine effiziente Exzitonendissoziation, die durch die Morphologie der Grenzfläche beeinflusst sein kann. Häufig werden andere Lösungsmittelzusätze verwendet, um den optimalen Kompromiss zu finden [39]. Der Sinn der Verwendung der ZnO-Nanostrukturen in dieser Arbeit besteht darin, durch eine große Oberfläche  $\eta_{\text{diff}}$  zu erhöhen, und dabei gleichzeitig die Möglichkeit von Einschlüssen des einen im anderen Material und die Bildung von Sackgassen für die Ladungsträger wie im Bulk-Heteroübergang zu verhindern.

Die Exzitonendissoziation ( $\eta_{\text{diss}}$ ) findet an einer Grenzfläche statt. Historisch betrachtet bestanden die ersten organischen Solarzellen aus einer organischen Schicht und zwei Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeiten. Der Wirkungsgrad dieser Solarzellen war niedrig, weil  $\eta_{\text{diss}}$  durch die metallischen Elektroden niedrig war [3, 59]. Die Exzitonen rekombinieren an Metalloberflächen. Um den Wirkungsgrad zu erhöhen, wurden organische Solarzellen entwickelt, die zwei organische Materialien besitzen.  $\eta_{\text{diss}}$  ist am organisch-organischen Heteroübergang höher als am Übergang zwischen Organik und Elektrode [5]. Die Exzitonendissoziation findet folglich hauptsächlich am organisch-organisch-Heteroüber-



gang statt. Zeitlich betrachtet läuft die Dissoziation vom Zustand gebundener Ladungen (Exziton) über einen möglichen Ladungstransferzustand (*charge transfer state*, *CT-state*) in den Zustand getrennter Ladungen ab. Die Energieniveaus liegen in diesen Solarzellen so, wie es z. B. in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Das organische Material, bei dem HOMO und LUMO höher liegen als beim jeweiligen anderen Material, bezeichnet man als Elektronendonator. Das jeweils andere Material wird als Elektronenakzeptor bezeichnet. Nach erfolgter Exzitonendissoziation befindet sich das Elektron im Elektronenakzeptor und das Loch weiterhin im Elektronendonator.

Die Effizienz des Ladungstransports und die Sammlung der Ladung an den Elektroden ( $\eta_{CC}$ ) ist im Wesentlichen bestimmt durch die Leitfähigkeiten der verwendeten Materialien und der Elektronen- bzw. Lochinjektionsbarrieren an den Elektroden. Im Idealfall sind die Leitfähigkeiten von beiden Materialien hoch und die Injektionsbarrieren niedrig.

Um den Wirkungsgrad einer Hybridsolarzelle zu erhöhen, müssen diese vier Prozesse maximiert werden. Das geschieht durch eine geschickte Wahl der Materialien und ihrer Prozessierung.

Die interne und externe Quanteneffizienz beschreiben jedoch nur die Menge an Ladungsträgern, die eine Solarzelle aus Photonen bestimmter Wellenlänge erzeugen kann. Eine Angabe über die Energie / das Potenzial der Ladungsträger lässt sich daraus nicht ableiten.

Um eine Solarzelle weiter zu charakterisieren, wird ihre Kennlinie gemessen. Eine Solarzelle besitzt im Allgemeinen eine Strom-Spannungs-Kennlinie, die der einer Diode ähnelt. Anhand dieser Kennlinie können bestimmte Parameter, die eine Solarzelle charakterisieren abgelesen bzw. definiert werden (siehe Abbildung 2.10). Es handelt sich dabei um die Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$ , den Punkt maximaler Leistung  $P_{max}$  und aus diesen Größen berechnet sich dann der Füllfaktor der Zelle

$$FF = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.52)$$

$U_{max}$  und  $I_{max}$  sind die Spannung und Stromstärke am Punkt maximaler Leistung. Daraus wiederum lässt sich der Wirkungsgrad der Solarzelle berechnen, der definiert ist als Quotient aus produzierter elektrischer Leistung  $P_{el}$  zu eingestrahelter Leistung  $P_{ein}$ .

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{ein}} = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{P_{ein}} = \frac{FF \cdot U_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{ein}} \quad (2.53)$$

Die maximal erreichbare Leerlaufspannung ist durch Lage des HOMO des Donators und des LUMO des Akzeptors (für diese Arbeit das Leitungsband des ZnO) bestimmt und ist um  $\approx 0,5$  eV niedriger, als durch bloße Subtraktion der Energien der beteiligten Transport-

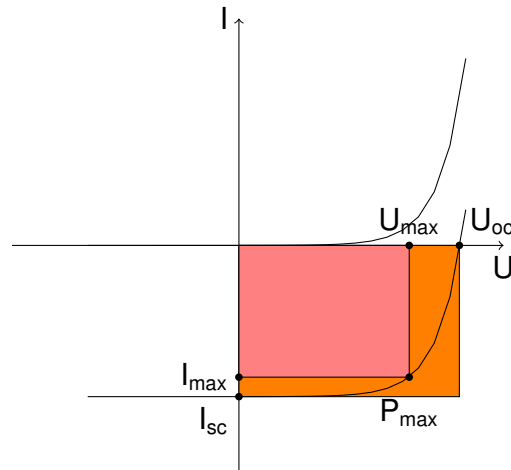


Abbildung 2.10: Dargestellt sind die allgemeinen Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung. An der beleuchteten Kurve sind die wichtigsten Parameter ( $U_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ,  $I_{max}$  und  $U_{max}$ ) gezeigt, die anhand der Kurve abgelesen können und die Solarzelle charakterisieren.

niveaus zu erwarten ist [60–62]. Damit eine Dissoziation zustande kommt, ist es nötig, dass die Elektronen ihre Bindungsenergie im Exziton überwinden können. Die Differenz zwischen dem LUMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors muss deshalb größer sein als die Bindungsenergie des Exzitons. Der Kurzschlussstrom ist deshalb abhängig von der Differenz der LUMO-Niveaus der beiden verwendeten organischen Materialien. Die Differenz  $E_{LUMO}(D) - E_{LUMO}(A)$  sollte im Bereich von 0,3–0,5 eV sein, damit die Exzitonen an der Grenzfläche effizient dissoziieren können [56].

$$U_{oc_{max}} = E_{LUMO}(A) - E_{HOMO}(D) - 0,3 \dots 0,7 \text{ eV} \quad (2.54)$$

$$I_{sc} \sim E_{LUMO}(D) - E_{LUMO}(A) \quad (2.55)$$

Um den Wirkungsgrad der Hybridsolarzelle zu maximieren, kann nun versucht werden, durch die Auswahl der organischen Materialien die Lage der Energieniveaus zu verändern, um so das Produkt aus  $U_{oc}$  und  $I_{sc}$  zu optimieren.

## 3 Experimentelle Grundlagen

Innerhalb dieses Kapitels werden die benutzten Herstellungsverfahren für die Probenpräparation und die Probencharakterisierung vorgestellt. Dabei wird im ersten Abschnitt die gepulste Laserdeposition (*pulsed laser deposition* - PLD) erklärt (Abschnitt 3.1). Da es zur Klärung der Funktionsweise der Hybridsolarzellen nötig ist, die elektronischen Struktur an der Grenzfläche zu bestimmen, wird auch auf die Photoelektronenspektroskopie im Abschnitt 3.2 eingegangen. Im nächstfolgenden Abschnitt 3.3 wird die Präparation einzelner Hybridsolarzellen näher erläutert. Zur Messung der Zustandsdichte in der Bandlücke des ZnO wurde die photothermale Deflektionsspektroskopie (PDS) verwendet. Die Details dieser Messmethode finden sich in Abschnitt 3.4. Alle weiteren Untersuchungsmethoden werden im letzten Abschnitt zusammengefasst (Abschnitt 3.5).

### 3.1 Gepulste Laserdeposition (PLD)

Der für diese Arbeit verwendete Aufbau der PLD ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Es wurde ein Excimerlaser vom Typ Compex 205 mit XeCl-Füllung und folglich einer Emissionswellenlänge von 308 nm verwendet. Die Pulsfrequenz betrug immer 10 Hz. Das vom Laser ausgesandte Licht wurde durch einen einstellbaren Abschwächer geleitet und dadurch auf die gewünschte Intensität eingestellt. Anschließend wurde das Laserlicht durch Spiegel umgelenkt, mit einer Linse auf das Target fokussiert und durch ein Quarzglas in die Quarzröhre eingekoppelt. Typische Energiedichten auf dem Target liegen für diese Arbeit im Bereich von  $670 - 2670 \text{ mJ/cm}^2$  bei einer Pulsdauer von 30 ns. Die Laserleistung wurde mit einem Leistungsmesser (Coherent Fieldmaster FM) außerhalb der Quarzröhre gemessen. Der verwendete Targethalter besaß zwei Positionen für Targets. In einem Abstand von 3,5 cm vor den Targets befand sich das Substrat. Die Targetnormalen zeigten auf die Mitte des Substrats, sodass die Substrat- und die Targetnormalen in seitlicher Projektion parallel zueinander waren. Innerhalb der Quarzröhre herrschte ein Vakuum mit einem Basisdruck von  $\approx 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Mit Hilfe eines Nadelventils konnte zusätzlicher Sauerstoff in die Quarzröhre eingelassen werden.

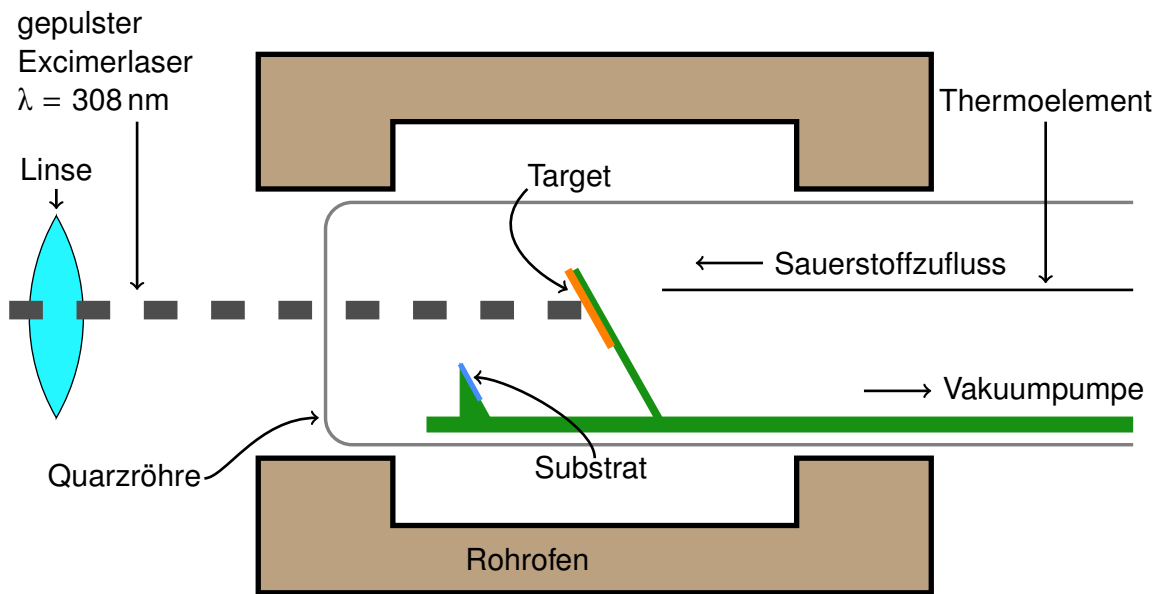


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der für diese Arbeit verwendeten PLD.

Die Targets für die PLD wurden aus ZnO-Pulver gepresst und an Luft bei  $950^\circ\text{C}$  gesintert. Eine Dotierung mit Aluminium wurde durch Beimischung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver erreicht. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und das ZnO-Pulver für die Herstellung der PLD-Targets wurden bei AlfaAesar gekauft.

Für die Experimente wurde ein Zwei-Schritt-Prozess gewählt. Dazu wurde zuerst eine planare Schicht aus ZnO, ggf. mit Aluminium dotiert, auf einem Substrat abgeschieden. Bei den Substraten handelte es sich um c-orientierte Saphirkristalle, die bei CrysTec erhältlich waren. Für einige Experimente wurden ZnO-Einkristalle von CrysTec benutzt. Die Depositionstemperatur war während der Deposition konstant und wurde in Abhängigkeit von den zu erzielenden Eigenschaften aus einem Temperaturbereich von  $400 - 700^\circ\text{C}$  gewählt. Beim zweiten Schritt wurde der Sauerstoffpartialdruck auf  $0,8 - 2,4 \text{ mbar}$  erhöht, wodurch, ohne zusätzliche Katalysatoren, Vorstrukturierung des Substrats oder andere Oberflächenbehandlungen, ZnO-Nanostrukturen entstanden. Der Sauerstoffpartialdruck von  $0,8 \text{ mbar}$  gilt für alle Untersuchungen zum Wachstum der ZnO-Nanostrukturen, sofern nichts anderes angegeben ist, während der Sauerstoffpartialdruck von  $2,4 \text{ mbar}$  für die ZnO-Nanostrukturen gewählt wurde, die für die Hybridsolarzellen verwendet wurden. Der zweite Schritt geschah immer bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$ . Bedingt durch den Materialabtrag während der Beschichtung stieg der Druck in der Quarzröhre an. Der gemessene Druck während der Deposition wird als Depositionsdruck bezeichnet. Der Depositionsdruck befand sich in der Größenordnung von  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  und war dabei gleichzeitig linear abhängig vom Basisdruck der Anlage und nicht linear abhängig von der eingekoppelten Laserleistung. Bedingt durch die inhomogene Verunreinigung der Quarzglasinnenseite aus vorherigen Beschichtungen wird

an der Stelle im Quarzglas, durch die das Laserlicht transmittiert wird, ein Teil der Laserleistung absorbiert. Die Laserleistung wird um 10–20 % bei der Transmission durch das Quarzglas und die Verunreinigungen auf der Innenseite reduziert. Für den ersten Depositionsschritt war das nicht wichtig, es änderte sich bei verschiedenen Läufen trotz gleicher Laserleistung vor dem Quarzglas im Wesentlichen nur die Schichtdicke. Für das Wachstum der ZnO-Nanostrukturen war die Depositionsrates jedoch ganz entscheidend. Kontrolliert wurde die Depositionsrates über den tatsächlich herrschenden Depositionsdruck. Um bei verschiedenen Läufen identische Depositionsbedingungen zu gewährleisten wurde vor der Deposition der ZnO-Nanostrukturen für eine kurze Zeit ( $\sim 10$  s) die Laserintensität so eingestellt, dass sich ein Depositionsdruck einstellen konnte, der die lineare Abhängigkeit des Depositionsdrucks vom Basisdruck berücksichtigte. Dadurch wurde unvermeidlich eine dünne planare Schicht abgeschieden.

Nach dem Ende des Wachstumsprozesses wurde der Sauerstoff aus der PLD-Kammer abgepumpt und nachdem Erreichen eines Drucks in der Größenordnung des Hintergrunddrucks vor dem Wachstum wurde die PLD-Kammer wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die hergestellten Substrate entnommen und bis zur weiteren Verwendung vor Staub geschützt an Luft gelagert.

## 3.2 Photoelektronenspektroskopie

Für die Messungen dieser Doktorarbeit wurden zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Es handelte sich zum einen um einen Aufbau an der Humboldt-Universität zu Berlin. Zum anderen wurde die Optics-Beamline (PM4) Endstation SurICat am Synchrotronspeicherring BESSY II verwendet.

Während der Messungen an der Humboldt-Universität zu Berlin kam als Analysator ein SPECS Phoibos 100 zum Einsatz. Die Anregung für XPS geschah immer mit der Mg  $K_{\alpha}$ -Linie. Die He I-Linie einer Helium-Gasentladungslampe wurde zur Anregung für die UPS-Messungen benutzt. Die Anlage wurde aufgrund ihrer Langzeitstabilität nur rund einmal pro Jahr mit der Fermi-Kante eines Goldstandards kalibriert. Einige Proben wurden winkelabhängig untersucht. Die eingestellten Winkel zwischen Analysator und Substratnormalen betrugen 0–70°.

Für die Messungen bei BESSY II wurde als Analysator ein Scienta SES100 benutzt. Die Anregung geschah mit nominal 615 eV bzw. 910 eV für XPS-Messungen und nominal 35 eV bzw. 44 eV für UPS-Messungen. Eingestellt wurden die verschiedenen Anregungsenergien über ein Gitter mit 320 Linien/mm. Kalibriert wurden die Anregungsenergien jedes mal wenn die Anregungsenergie geändert wurde. Für UPS-Messungen wurde dazu die Fermi-

Kante eines Goldstandards benutzt, während für XPS-Messungen die Bindungsenergie der Gold  $4f_{7/2}$ -Linie auf 84 eV gesetzt wurde. Der Winkel zwischen Analysator und Substratnormalen betrug immer  $0^\circ$ .

Die Passenergien waren für beide Anlagen gleich. Sie variierten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Für UPS wurde eine Passenergie von 1 – 2 eV gewählt, während für XPS eine Passenergie von 20 – 50 eV gewählt wurde. Die 50 eV wurden für Scans des gesamten Spektrums benutzt, während 20 eV für detaillierte Spektren der Kernlinien benutzt wurden.

In beiden Aufbauten wurden gemäß der Informationen in Abschnitt 2.4 und der gewählten Anregungsenergien nur die ersten 1 – 2 nm einer Schicht mittels PES-Messungen vermessen. Bei den Experimenten an der Humboldt-Universität hatte die untersuchte Fläche einen Durchmesser von  $\approx 5$  mm, während an der SurICat-Endstation die untersuchte Fläche einen Durchmesser von weniger als 1 mm aufwies.

## 3.3 Hybridsolarzellenpräparation

Die Hybridsolarzellenpräparation begann mit der Beschichtung der Saphirsubstrate. Dazu wurde eine ZnO:Al 2 %-Schicht mittels PLD bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  15 Minuten lang abgeschieden. Anschließend wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck von 2,4 mbar und einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  für fünf Minuten ZnO vom Target abgetragen, so dass sich ZnO-Nanostrukturen bilden konnten. Die Bedingungen für den Depositionsdruck, wie sie in Abschnitt 3.1 beschrieben wurden, wurden beachtet. Für die Beschichtung wurde eine Schattenmaske verwendet, so dass auf dem  $1\text{ cm}^2$  großen Substrat an den Seitenrändern ein je 2 mm breiter Streifen existierte, der nicht beschichtet wurde.

Einige der Substrate wurden nun mit einer funktionalen Schicht aus sol-gel ZnO, Polyethylenimin (PEI), Phenyl- $\text{C}_{61}$ -Buttersäure (PCBA) oder Kombinationen aus ihnen [63–65] beschichtet. Für die Modifikationen der Grenzfläche wurde das PEI von Sigma-Aldrich verwendet. Das PCBA wurde bei Solenne gekauft. Für die Herstellung von sol-gel ZnO wurden 0,1 g Zinkacetatdihydrat (99,999 %) in 1 ml Methoxyethanol (99,8 %) und 27,7  $\mu\text{l}$  Aminoethanol (99,5 %) von Sigma-Aldrich gelöst und 12 h lang gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch einen Filter mit einer Porengröße von  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  auf das Substrat getropft oder durch Rotationsbeschichtung (*spin coating*) aufgebracht. Die Lösungen der verschiedenen Stoffe wurden aufgetropft und durch Verkippungen homogen auf dem Substrat verteilt. Nach dem kurzzeitigen Senkrechtstellen des Substrats wurde der große Tropfen am unteren Rand entfernt, das Substrat wieder waagrecht gelegt und abgewartet, bis das Lösungsmittel verdunstet war. Es handelt sich damit um eine Variation der Tropfbeschichtung (*drop coating*).

Anschließend wurden die Proben an Luft geheizt. Die Lösungsmittel und Heiztemperaturen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die anschließende Beschichtung durch Rotationsbeschichtung mit einem Polymer fand in einer Glovebox statt. Bei dem Polymer handelte es sich um PCPDTBT. Die Polymerlösung wurde vor jeder Beschichtung neu angesetzt und es wurde Chlorbenzol als Lösungsmittel benutzt. 1-Material lieferte das PCPDTBT für die organische Schicht. Das Chlorbenzol stammte von Sigma-Aldrich. Die Polymerlösung wurde vor der Beschichtung des Substrats 1 h in einem Magnetrührer mit Rührfisch in der Lösung bei einer Temperatur von  $\approx 60^\circ\text{C}$  durchmischt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit während der Beschichtung betrug immer 20 Umdrehungen pro Sekunde. Die Konzentration der Lösung wurde variiert und lag zwischen  $25 - 50 \text{ mg ml}^{-1}$ . Anschließend wurden Substrat und Polymerfilm für 20 min bei  $150^\circ\text{C}$  geheizt. In einem thermischen Verdampfer wurden eine Schicht Molybdän-(VI)-oxid mit einer Schichtdicke von  $10 - 20 \text{ nm}$  und eine Goldschicht als Deckelektrode mit einer Dicke von  $40 \text{ nm}$  durch eine Schattenmaske aufgedampft. Für das Aufdampfen der Deckelektrode wurden kommerziell erhältliches Molybdän-(VI)-oxid (Sigma-Aldrich) und Gold verwendet. Die Schattenmaske ermöglichte das Aufdampfen fingerförmiger Elektroden, die jeweils Hybridsolarzellen mit einer Gesamtfläche von  $2 \text{ mm}^2$  ergaben. Maximal möglich waren zehn Hybridsolarzellen auf einem Substrat.

Die erste Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien jeder Solarzelle geschah unmittelbar nach dem Ende des Bedampfungs Vorgangs, ohne dass die Proben in Kontakt mit Sauerstoff kamen. Anschließend wurden die Proben an Luft in eine andere Glovebox transferiert, um später noch einmal an Luft gemessen zu werden. Bei den Sonnensimulatoren handelte es sich um einen Newport Oriel Sol 2A und einen ABET Technologies Sun 2000 Solar Simulator, die beide auf eine Intensität von  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  unter AM1.5G-Bedingungen kalibriert waren. Durch diese Messungen wurden die Leerlaufspannung, der (die) Kurzschlussstrom (-dichte), der Füllfaktor und der Wirkungsgrad bestimmt. In der Arbeit gezeigt wird jeweils die Kurve mit dem höchsten Wirkungsgrad auf dem entsprechenden Substrat.

Tabelle 3.1: Verschiedene Moleküle, Polymere und sol-gel ZnO, die zur Modifikation der Oberfläche bzw. der Beschichtung von PLD-ZnO verwendet wurden.

	Lösungsmittel	Heiztemperatur / $^\circ\text{C}$	Heizdauer / min
sol-gel ZnO	Methoxyethanol	200	60
PEI	Wasser	140	20
PCBA	Chlorbenzol	140	20
PCPDTBT	Chlorbenzol	150	20

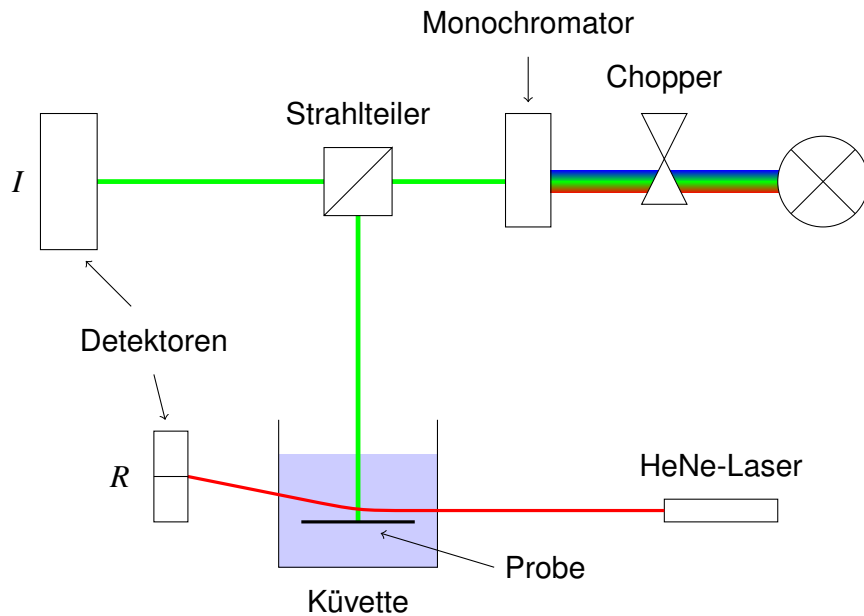


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der photothermalen Deflektionsspektroskopie (PDS). Das von der Glühlampe ausgehende Licht wird gechoppt und durch einen Monochromator geleitet. Es bildet danach den pump-Strahl, wobei nur ein Teil des Lichts zur Probe gelangt, der andere Teil wird auf einen Detektor geleitet, der die Intensität  $I$  misst. Parallel zur Probenoberfläche wird der probe-Strahl eingekoppelt und durch den Brechungsindexgradienten abgelenkt. Diese Ablenkung  $R$  wird mit einer 2-Felder-Photodiode gemessen.

Die Leitfähigkeiten, Ladungsträgerbeweglichkeiten und Ladungsträgerdichten von ZnO-Schichten wurden mittels Hall-Effekt bestimmt. Die Messungen wurden in der van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt [66].

## 3.4 Photothermale Deflektionsspektroskopie (PDS)

Die photothermale Deflektionsspektroskopie (PDS) gestattete die Messungen von lokalisierten Zuständen in der Bandlücke nahe der Oberfläche. Entwickelt wurde diese Messmethode von Jackson *et al.* [67].

Die PDS basiert auf der pump-probe-Technik. Eine Skizze des Aufbaus findet sich Abbildung 3.2. Als Lichtquelle für das monochromatische Licht des pump-Strahls dient eine Halogenlampe. Ein Chopper ermöglicht durch eine Modulierung der Intensität die Verwendung der Lock-In-Technik. Nach dem Chopper erzeugt ein Monochromator monochromatisches Licht. Ein halbdurchlässiger Spiegel reflektiert einen Teil des Lichts auf die Probe und transmittiert den verbleibenden Anteil des Lichts auf einen Detektor. Dieser Anteil wird als Intensität  $I$  bezeichnet. Der vom halbdurchlässigen Spiegel reflektierte Anteil des Lichts wird



materialabhängig von der Probe absorbiert. Durch die Absorption findet ein Energieeintrag in die Probe statt, der sie erwärmt. Die Probe erwärmt nun das sie umgebende Brechungsindexmedium mit Brechungsindex  $n$  aus Perfluorhexan. Dadurch entsteht ein Brechungsindexgradient.

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \Delta n(\vec{r}, t) = n_0 + \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T=RT} T(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

Ein parallel zur Probenoberfläche eingestrahelter probe-Laserstrahl eines Helium-Neon-Lasers mit einer Emissionswellenlänge von 633 nm wird dadurch abgelenkt. Die Ablenkung kann über eine Spannungsänderung an einer 2-Felder-Photodiode gemessen werden und wird als  $R$  bezeichnet. Die Auslenkung  $R$  wird im Abstand  $L$  von der Probe gemessen und bestimmt den Winkel  $\phi$ , um den der probe-Strahl abgelenkt wird. Der Winkel  $\phi$  berechnet sich nach Jackson *et al.* [67]

$$\phi = \tan \frac{R}{L} \approx \frac{R}{L} \quad (3.2)$$

$$\phi = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{\text{Pfad}} \nabla_{\perp} T(\vec{r}, t) ds \quad (3.3)$$

Das eigentliche Messsignal ist der Quotient aus Ablenkung  $R$  und Intensität  $I$ . Dieser Quotient  $\frac{R}{I}$  wird mit einem UV/VIS-Spektrum kalibriert und ermöglicht so die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ .

Die Informationstiefe der PDS beträgt typischerweise weniger als 10 nm. Typische Empfindlichkeiten für die PDS für  $\alpha l$  sind  $10^{-5}$  [67], wobei  $l$  die Wechselwirkungslänge von pump- und probe-Strahl ist.

### 3.5 Elektronenmikroskopie

Die ZnO-Nanostrukturen wurden unter anderem auch mit der Elektronenmikroskopie untersucht. Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Hitachi S4100 mit kalter Feldemission wurden die REM-Aufnahmen der ZnO-Nanostrukturen aufgenommen. Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde mittels konvergenter Elektronenbeugung (*convergent beam electron diffraction (CBED)*) die Polarität einzelner Nanostrukturen bestimmt. Das verwendete TEM war ein JEOL JEM2200FS und die gemessenen Beugungsbilder wurden mit Simulationen aus der JEMS-Software [68] verglichen, um daraus die Polarität abzuleiten. Die Proben wurden zur TEM-Untersuchung ausgedünnt, um sie elektronentransparent zu machen. Dazu wurden sie erst mechanisch geschliffen und anschließend durch

### 3.5. Elektronenmikroskopie

---

Ionendünnung (*ion-milling*) weiter ausgedünnt. Die Details der Probenpräparation sind in den Referenzen [69, 70] ausführlich dargestellt.

## 4 Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es die Funktion von Hybridsolarzellen mit ZnO-Nanostrukturen zu untersuchen. Aufgrund der kurzen Exzitonendiffusionslänge in organischen Materialien sind ZnO-Nanostrukturen erforderlich für eine hohe Effizienz. Die Effizienz der Hybridsolarzellen ist theoretisch umso höher je größer die Oberfläche der ZnO-Nanostrukturen ist. Deshalb werden die Morphologie und das Wachstum der ZnO-Nanostrukturen in Abschnitt 4.1 untersucht. Die Möglichkeit der Exzitonendissoziation wurde mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Diese Ergebnisse finden sich ebenso wie die photoelektrische Charakterisierung der Hybridsolarzellen in Abschnitt 4.2.

### 4.1 Wachstumsuntersuchungen an ZnO-Nanostrukturen

Die begrenzte Exzitonendiffusionslänge in organischen Materialien erfordert ZnO-Nanostrukturen, um die Grenzfläche in Hybridsolarzellen zu vergrößern, damit mehr Exzitonen dissoziieren können. Das Wachstum der ZnO-Nanostrukturen ist an verschiedene Bedingungen geknüpft, die material- aber auch depositionsspezifisch sein können. Es hat sich gezeigt, dass die Morphologie abhängig ist vom Sauerstoffpartialdruck. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wachsen planare Schichten. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken von  $\sim 1$  mbar entstehen ZnO-Nanostrukturen. Es hat sich herausgestellt, dass die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen definiert zwischen Säulen und Wänden eingestellt werden kann. Als Ursache hat sich die Polarität der unter den ZnO-Nanostrukturen befindlichen Schicht erwiesen. Im Abschnitt 4.1.1 werden die dazugehörigen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Es wurden ebenso Untersuchungen durchgeführt, um die Polarität der ZnO-Nanostrukturen selbst zu bestimmen. Diese Ergebnisse finden sich in Abschnitt 4.1.2. Des Weiteren zeigte sich in den Experimenten, dass die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen auch von der Zeit, dem Sauerstoffpartialdruck, der Laserleistung (Depositionsdruck) und der Dotierung der Nukleations-schicht abhängt. Auf die Details dazu wird in Abschnitt 4.1.3 eingegangen. Einige weitere Messungen an ZnO-Schichten und ZnO-Nanostrukturen werden in Abschnitt 4.1.4 zusammengefasst.

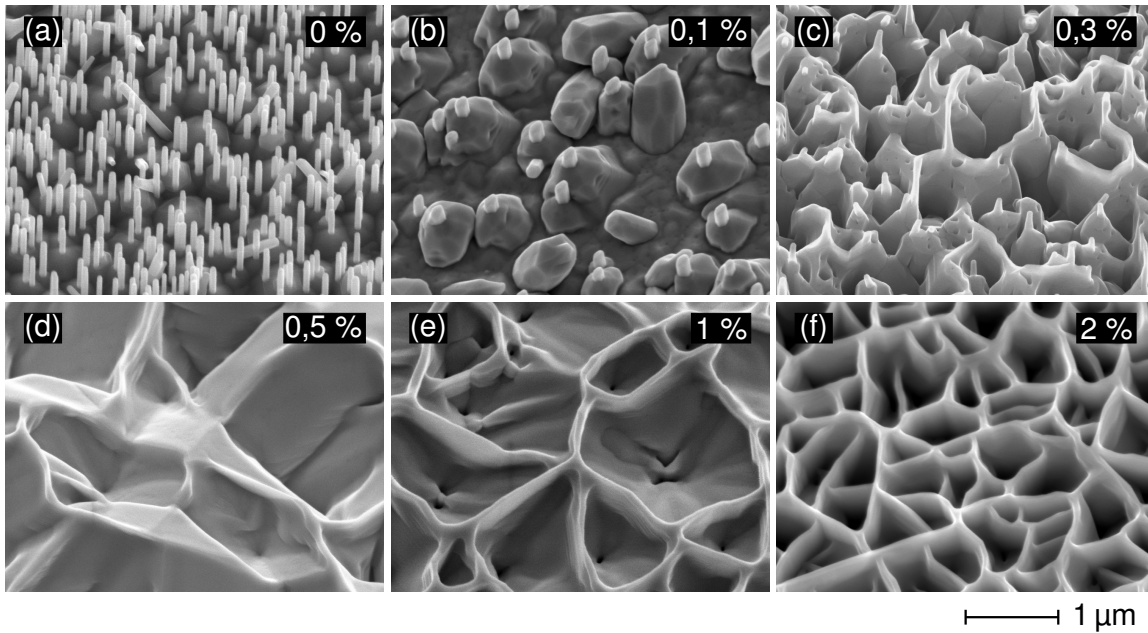


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen von undotierten ZnO-Nanostrukturen auf ZnO:Al-Schichten mit einem nominalen Al-Gehalt von 0 – 2 at. %. Gemäß Lorenz *et al.* [21] entspricht der nominale Al-Anteil auch dem tatsächlichen Al-Gehalt.

##### 4.1.1 Polarität polarer ZnO-Schichten

Die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen wird auch durch die Polarität der ZnO-Schichten bestimmt. Die Polarität der ZnO-Schichten kann zwischen einer O- und einer Zn-Terminierung wechseln. Sie kann durch die Wachstumstemperatur, die Depositionsrate und die Dotierung definiert eingestellt werden.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Morphologie von der Dotierung der Zinkoxid-Schicht wurden bei Wachstumstemperaturen von 700 °C ZnO-Schichten mit verschiedenen Al-Dotierungen abgeschieden. Anschließend wurden undotierte ZnO-Nanostrukturen auf ihnen gewachsen. Auf undotierten oder niedrig dotierten ZnO-Schichten entstehen einzelne ZnO-Nanostäbchen (Abb. 4.1(a – b)). Die ZnO-Nanostäbchen wachsen bevorzugt auf den Spitzen hexagonal geformter Pyramiden. Mit ansteigendem Al-Gehalt im Target und daraus resultierendem Al-Gehalt in der Nukleationsschicht ändert sich die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen über verschiedene Mischformen aus ZnO-Nanostäbchen und -Nanowänden (Abb. 4.1(c – d)) und es entsteht ein Netzwerk aus zweidimensionalen ZnO-Nanowänden (Abb. 4.1(e – f)). Der Übergang von ZnO-Nanostäbchen zu ZnO-Nanowänden geschieht bei einem Al-Gehalt von 0,3 – 0,5 %. Die ZnO-Nanowände wachsen immer auf den Rändern von Kratern.

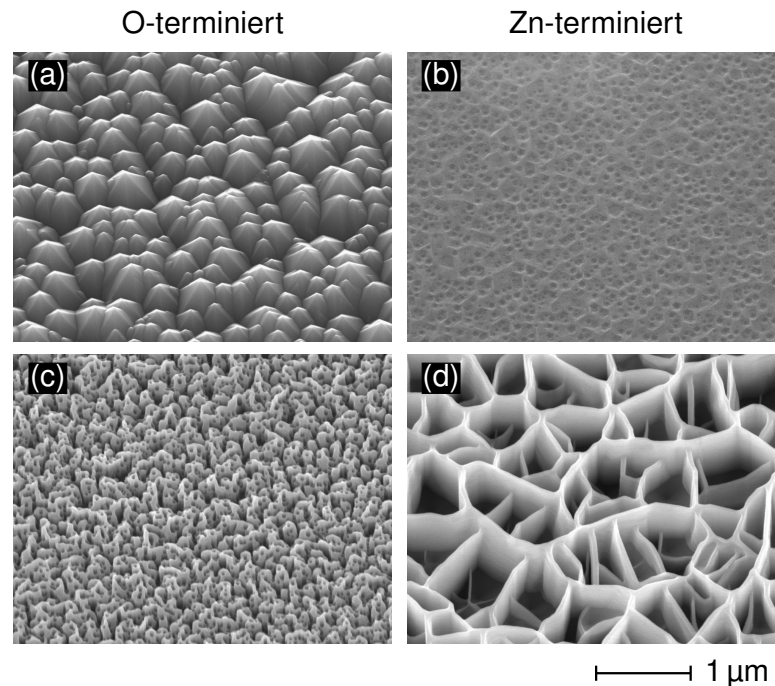


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von polaren Oberflächen eines ZnO-Einkristalls, der in verdünnter HCl geätzt wurde. Auf der O-terminierten Seite sind Pyramiden (a) zu sehen, während auf der Zn-terminierten Seite Krater entstanden sind (b). Die REM-Aufnahmen in (c) und (d) zeigen die entsprechenden ZnO-Nanostrukturen. Auf der O-terminierten Seite (c) sind säulenähnliche Strukturen zu sehen, während auf der Zn-terminierten Seite (d) ein zweidimensionales Netzwerk aus Nanowänden beobachtet wird.

Die unter den Stäbchen und Wänden befindlichen Strukturen aus Pyramiden und Kratern werden auch bei Ätzexperimenten auf polaren Oberflächen beobachtet [71]. Um den Einfluss der Polarität noch weiter herauszuarbeiten, wurden ZnO-Nanostrukturen auf zwei Einkristallen gewachsen, die O- und Zn-polar waren. Die Einkristalle wurden für 30 s in verdünnter Salzsäure (1 wt. %) geätzt, um die Terminierung zu bestimmen (Abb. 4.2(a – b)). Damit vergleichbare Wachstumsbedingungen sichergestellt sind, wurden die ZnO-Einkristalle gleichzeitig mit einer dünnen Nukleationsschicht ( $\approx 10$  nm) und Nanostrukturen beschichtet. Daraus resultierten säulenähnliche Nanostrukturen auf der O-terminierten Oberfläche und ein zweidimensionales Netzwerk aus Nanowänden auf der Zn-terminierten Oberfläche (Abb. 4.2(c – d)). Die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen hängt also entscheidend von der Polarität der Nukleationsschicht ab.

Die aus diesen Ergebnissen abgeleitete Hypothese besteht darin, dass die Al-Dotierung die Polarität der ZnO-Schicht ändert. Es ist bekannt, dass wenn ZnO auf c-orientiertem Saphir gewachsen wird, es typischerweise O-terminiert ( $[000\bar{1}]$ ) wächst. Die Dotierung mit Aluminium ändert die Polarität der ZnO-Schicht [72, 73]. Neben der Möglichkeit die Schicht

zu ätzen oder mit der PLD Nanostrukturen auf ihr zu wachsen, gibt es noch die Möglichkeit XPS an den ZnO-Schichten zu messen, um die Polarität der ZnO-Schicht zu bestimmen. Dieses Verfahren ist im Gegensatz zu den beiden anderen Verfahren zerstörungsfrei. In dieser Arbeit wurden eine undotierte ZnO-Schicht und eine Al-dotierte (1 at. %) ZnO-Schicht, die beide bei 700 °C gewachsen wurden, mit dieser Methode vermessen.

In der Literatur finden sich im Wesentlichen zwei verschiedene Verfahren, um die Polarität mittels PES zu bestimmen. Es handelt sich zum einen um die winkelabhängige Messung der Kernlinien des ZnO [74] und zum anderen um die Messung einer Emissionslinie im Valenzband [73].

Beim ersten Verfahren werden die Intensitäten der Zn 2p<sub>3/2</sub>- und O 1s-Kernlinie bei normaler (0°) und streifender (70°) Emission gemessen ( $I_{\text{O } 1s}^{0^\circ}$ ,  $I_{\text{O } 1s}^{70^\circ}$ ,  $I_{\text{Zn } 2p_{3/2}}^{0^\circ}$  und  $I_{\text{Zn } 2p_{3/2}}^{70^\circ}$ ). Aus den Intensitäten kann nun das Verhältnis

$$\chi = \frac{I_{\text{O } 1s}^{0^\circ}}{I_{\text{O } 1s}^{70^\circ}} \cdot \frac{I_{\text{Zn } 2p_{3/2}}^{70^\circ}}{I_{\text{Zn } 2p_{3/2}}^{0^\circ}} \quad (4.1)$$

ermittelt werden, das das Zn:O-Verhältnis anzeigt [74]. Die besondere Eleganz dieser Methode liegt darin, dass das Verhältnis  $\chi$  im Experiment nur von den Konzentrationen  $c(\text{O})$  und  $c(\text{Zn})$  und  $\theta$  abhängt. Gemäß Gleichung 2.45 wird für die Berechnung von theoretischen Werten von  $\chi$  zusätzlich die mittlere freie Weglänge der Elektronen benötigt. Durch die geschickte Definition von  $\chi$  in Gleichung 4.1 muss die mittlere freie Weglänge im Experiment nicht bekannt sein. In Abbildung 4.3 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Klar zu erkennen ist, dass die O 1s-Linie aus zwei Beiträgen besteht. Es existiert eine Hauptlinie, die der Zn-O-Bindung zugeordnet werden kann, und eine Schulter auf der höherenergetischen Seite, die durch Hydroxylgruppen hervorgerufen wird, die sich immer bilden, wenn ZnO-Oberflächen an Luft gebracht werden. Die Positionen der Hauptlinie der O 1s-Linie mit 530,5 eV und der Zn 2p<sub>3/2</sub>-Linie mit 1021,7 eV sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [75]. Um die Intensitäten der Linien zu bestimmen, wurden Kurvenanpassungen vorgenommen. Die Hydroxyllinie wurde in Übereinstimmung mit der Literatur auf 532,3 eV festgesetzt [76, 77]. Bedingt durch den nichtsymmetrischen Aufbau der ZnO-Einheitszelle entlang der c-Achse ist  $\chi$  für O- und Zn-terminierte Seiten unterschiedlich. Zhang *et al.* [74] geben  $\chi = 1,16$  für Zn-terminierte Oberflächen und  $\chi = 0,96$  für O-terminierte Oberflächen als theoretische Werte an. Wenn die Oberflächen kontaminiert sind, dann werden die Zn- und O-Signale gedämpft und  $\chi$  wird kleiner. Bei einer 0,5 nm dicken Kohlenstoffschicht sinkt  $\chi$  auf 0,82 für Zn-terminierte Oberflächen und 0,68 für O-terminierte Oberflächen [74]. Für die undotierte Probe ist  $\chi = 0,71$  und für die Al-dotierte Probe ist  $\chi = 0,85$ . Unter der Annahme, dass beide Proben mit einer 0,4 nm dicken Kohlenstoffschicht bedeckt sind, ist die undo-

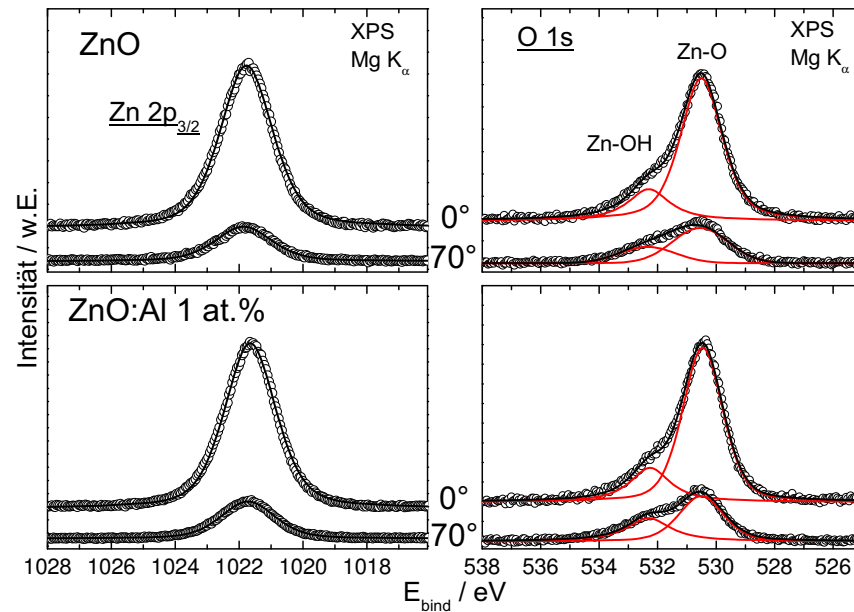


Abbildung 4.3: XPS-Kernlinienspektren der Zn 2p<sub>3/2</sub>- und O 1s-Kernlinie für eine undotierte (oben) und eine Al-dotierte (unten) ZnO-Schicht in normaler (0°) und streifender Emission (70°).

tierte Schicht O-terminiert und die Al-dotierte Schicht ist Zn-terminiert. Damit unterstützt dieses Ergebnis die Aussage, dass die untersuchten undotierten ZnO-Schichten O-terminiert wachsen. Eine Dotierung mit Aluminium ändert die Polarität der Schicht dagegen zu einer Zn-Terminierung.

Beim zweiten Verfahren wird das Valenzband präzise vermessen. In Abhängigkeit von der Terminierung zeigt sich mindestens eine Emissionslinie nahe der Valenzbandkante. Es handelt sich dabei um Linien bei einer Bindungsenergie von ungefähr 5–6 eV. Dieses Verfahren wurde schon in der Literatur benutzt [73, 78], um die Polarität von undotierten und dotierten ZnO-Schichten und ZnO-Einkristallen zu bestimmen. Adachi *et al.* [73] und Ohashi *et al.* [78] sahen bei hoher Anregungsenergie (5,95 keV) genau eine Linie und konnten sie der Zn-terminierten Seite zuordnen.

Dieselben Proben an denen mit Hilfe des Zn:O-Verhältnisses die Terminierung bestimmt werden konnte, zeigen auch eine Abhängigkeit der Valenzlinie von der Terminierung. Die Valenzbandspektren der Schichten sieht man in Abbildung 4.4. In dieser Abbildung ist zu sehen, dass die zusätzliche Valenzlinie aus mindestens zwei Komponenten besteht und auf der O-terminierten Seite gemessen wurde. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Coppa *et al.* [79]. Eine zusätzliche Ozonbehandlung für 10 min unter UV-Licht erhöht die Austrittsarbeit beider Materialien um 0,1–0,3 eV und bringt eine zusätzliche Linie bei  $\approx 7,5$  eV auf der O-terminierten Probe zum Vorschein. Die Al-dotierte Schicht zeigt im Valenzbandspektrum keine zusätzliche Zustandsdichte nahe der Valenzbandkante. Jedoch

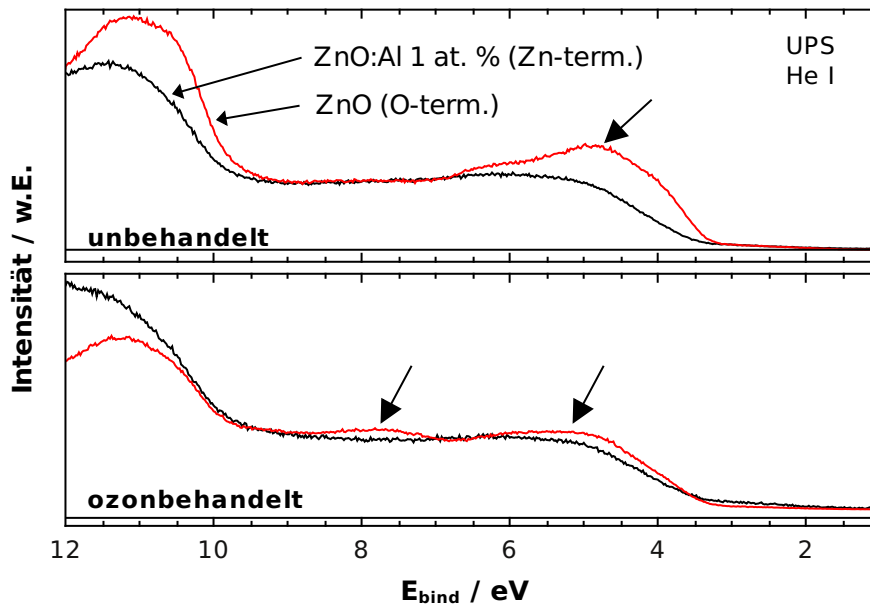


Abbildung 4.4: Die Valenzbandspektren einer O-terminierten ZnO-Schicht und einer Zn-terminierten ZnO:Al 1 at. %-Schicht zeigen einen Unterschied in Form zusätzlicher Linien nahe der Valenzbandkante (siehe Pfeile). Der Unterschied zwischen den unbehandelten und ozonbehandelten Proben beweist den starken Einfluss, den der Sauerstoff auf die Valenzlinien hat.

ändert sich bei beiden Schichten die Zustandsdichte in der Bandlücke. Bei der O-terminierten Probe nimmt sie nahezu komplett ab und steigt für Zn-terminierte Probe leicht an.

Diese Ergebnisse können durch die Arbeit von Leontiev *et al.* [80] erklärt werden. So ist die Intensität der Valenzbandlinien abhängig von der Anregungsenergie und spiegelt gemäß der Theorie von Leontiev *et al.* eine Beimischung aus Zn 3d-Zuständen in die O 2p-Zustände der kovalenten Bindung wider. Die Erhöhung der Austrittsarbeit entstand durch eine Oxidation von Adsorbaten (Kohlenwasserstoffen) auf der Oberfläche mit anschließender Desorption. Die veränderten Intensitäten der Valenzlinien durch die Ozonbehandlung geben einen sehr starken Hinweis darauf, dass die Valenzlinien auf einer Wechselwirkung mit Sauerstoff an der Oberfläche beruhen.

Das Fazit dieses Experiments ist, dass bei einer Anregung durch die He I-Linie im Valenzband eine Polaritätsabhängigkeit der beobachteten Zustandsdichte gemessen werden kann. Auf der O-terminierten Schicht wird dann eine zusätzliche Linie mit Bindungsenergie von 5 eV beobachtet.

Idealerweise sollte die Leitfähigkeit von Al-dotiertem ZnO mit der großen Oberfläche der ZnO-Nanostrukturen auf einer O-terminierten Schicht kombiniert werden. Bisher konnte gezeigt werden, dass bei einer Wachstumstemperatur von 700 °C die Polarität bei einer Al-Dotierung mit 0,3 at. % von einer O-Terminierung auf eine Zn-Terminierung wechselt. Je-



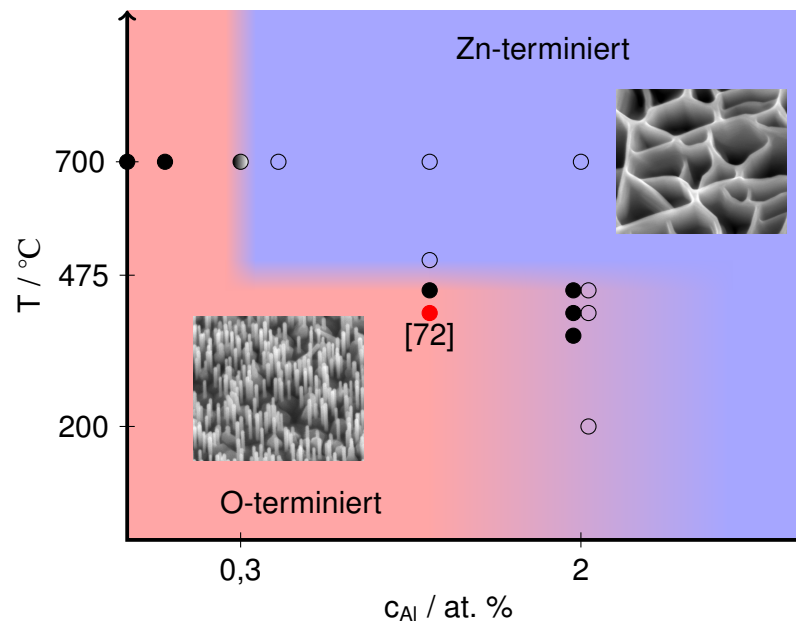


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Phasendiagramms der Polarität der ZnO-Schichten und daraus resultierenden undotierten ZnO-Nanostrukturen in Abhängigkeit von Al-Gehalt  $c_{\text{Al}}$  im Target und der Wachstumstemperatur  $T$ . Die eingetragenen Messpunkte zeigen das Ergebnis einzelner Experimente an. Ausgefüllte Symbole kennzeichnen Proben mit einer O-Terminierung und offene Symbole solche mit einer Zn-Terminierung. Der Farbverlauf deutet den Wechsel zwischen beiden Terminierungen in Abhängigkeit von der Depositionsrate an. Hohe Depositionsraten ergeben eine O-Terminierung, niedrige eine Zn-Terminierung. Die Grenze für den Wechsel der Terminierung verschiebt sich bei hoher Depositionsrate nach rechts und oben bzw. nach links und unten bei niedriger Depositionsrate. Im Bereich hoher Al-Dotierung und niedriger Wachstumstemperatur ist der Einfluss der Depositionsrate auf die Terminierung besonders groß. Die Arbeiten von Adachi *et al.* [72] (roter Punkt) konnte auch in eigenen Experimenten verifiziert werden.

doch konnte von Shukla *et al.* [20] demonstriert und durch eigene Experimente bestätigt werden, dass die Leitfähigkeit von ZnO bei einer Dotierung mit 2 at. % Aluminium am höchsten ist. Andererseits bewies Adachi *et al.* [72] experimentell, dass die Terminierung von ZnO:Al 1 at. % auch dann O-terminiert ist, wenn die Wachstumstemperatur auf 400 °C verringert wird. Diese Ergebnisse wurden zum Anlass genommen, den Zusammenhang zwischen Terminierung, Wachstumstemperatur und Al-Dotierung näher zu untersuchen. Der Bereich, in dem Al-dotierte O-terminierte ZnO-Schichten gewachsen werden, konnte auf eine Wachstumstemperatur von maximal 450 °C und eine Al-Dotierung von 2 at. % ausgedehnt werden. Als entscheidend für ein O-polares Wachstum der Schichten hat sich indes die Depositionsrate herausgestellt. Unterhalb einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ nm s}^{-1}$  wächst eine Al-dotierte Schicht auch bei Temperaturen niedriger als 450 °C immer Zn-terminiert. Diese

Informationen sind in in einem Phasendiagramm (Abb. 4.5) zusammengefasst. Der Einfluss der Depositionsrates ist in diesem Phasendiagramm als Farbverlauf dargestellt. Die PLD eignet sich folglich, die Polarität planarer ZnO(:Al)-Schichten definiert einzustellen.

Da der Zusammenhang zwischen Depositionsrates und Terminierung bei Experimenten mit einer Al-Dotierung von 2 at. % beobachtet wurde, kommt es in diesem Bereich im Phasendiagramm zu einer Häufung von Messpunkten. Tatsächlich kann durch eine Variation der Depositionsrates die Terminierung über einen sehr weiten Bereich eingestellt werden. Bei einer Konzentration  $c_{\text{Al}}$  von 0,3 at. % ist für Temperaturen höher als 475 °C der Übergang von der O-Terminierung zur Zn-Terminierung temperaturunabhängig dargestellt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es eine schwache Temperaturabhängigkeit gibt. So konnten Cao *et al.* [81] für P-dotierte ZnO-Schichten und ZnO-Nanostrukturen ( $c_{\text{P}} = 0,3$  wt. %) zeigen, dass bei einer Wachstumstemperatur von 800 °C Nanopartikel wachsen. Mit ansteigender Temperatur (800–975 °C) änderte sich in ihren Experimenten die Morphologie zu Nanostäbchen und einer Mischung aus Nanostäbchen und Nanoplättchen. Jedoch wurden bei einer Wachstumstemperatur von 1000 °C Nanowände gewachsen. Diese Entwicklung wird gemäß den Ergebnissen dieser Arbeit als temperaturabhängiges Wechseln der Terminierung interpretiert. Ähnliches ist auch für Al-dotierte ZnO-Schichten zu erwarten, so dass im Phasendiagramm (Abb. 4.5) die Grenze von der O-Terminierung zur Zn-Terminierung bei Temperaturen oberhalb von 475 °C und  $c_{\text{Al}} = 0,3$  at. % nicht exakt senkrecht verläuft, sondern sich zur Ordinate neigt. Eine weitere Schlussfolgerung ist, dass die Polarität von ZnO-Schichten auch mit anderen Dotanden geändert werden kann [73, 81]. Gilt für eine Al-Dotierung von  $c_{\text{Al}} = 1,0$  at. %, dass die Terminierung bei einer Temperatur von 475 °C wechselt, so konnte durch die Arbeiten von Cao *et al.* [82] gezeigt werden, dass diese Temperatur dotandenabhängig ist. In ihren Experimenten dotierten sie ZnO mit Phosphor ( $c_{\text{P}} = 1,0$  wt. %) und beobachteten auch bei Wachstumstemperaturen von 800 °C noch Stäbchen.

Nachdem gezeigt wurde, dass eine Al-Dotierung bei hohen Temperaturen die Polarität einer ZnO-Schicht ändern kann, soll untersucht werden, ob der Wechsel der Orientierung nur durch die Saphiroberfläche bestimmt ist. Das ist der Fall. Bei hohen Wachstumstemperaturen (700 °C) bleibt die O-Terminierung einer undotierten ZnO-Schicht erhalten, wenn anschließend ebenfalls bei hohen Temperaturen eine Al-dotierte ZnO-Schicht gewachsen wird. Diese zusätzliche Al-dotierte Schicht ist O-terminiert. Das ist in Abbildung 4.6(a) zu sehen, in der ZnO-Nanostrukturen auf einer ZnO:Al-Schicht auf einer ZnO-Schicht gewachsen wurden. Die O-Terminierung der ZnO-Schicht ist erhalten geblieben und änderte sich erst beim Wachstum der ZnO-Nanostäbchen. Wenn jedoch dicke ZnO-Nanosäulen gewachsen werden wie in Abbildung 4.6(b), dann können auf den Zn-terminierten Nanosäulen auch ZnO-Nanowände wachsen. Dagegen wurde ein Wechsel von einer Zn-terminierten Schicht

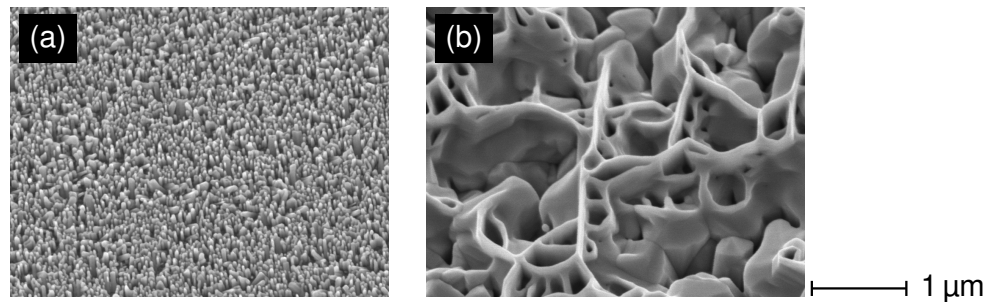


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostrukturen auf einer ZnO:Al-Schicht auf einer ZnO-Schicht. In (a) sind ZnO-Nanostäbchen zu sehen. In Teil (b) wachsen ZnO-Nanowände auf dicken ZnO-Nanosäulen.

auf eine O-terminierte Schicht nie beobachtet. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Zn-terminierte Seite unter stöchiometrischen Wachstumsbedingungen diejenige Oberfläche ist, die die höchste Wachstumsgeschwindigkeit besitzt [23, 83–85]. Adachi *et al.* [72] geben für den Wechsel der Polarität von ZnO:Al auf c-Saphir eine stärkere Desorption von Zn-Teilchen aufgrund der vorhandenen Al-Atome nahe an der Grenzfläche als mögliche Ursache an.

#### 4.1.2 Polarität von ZnO-Nanostrukturen

Im vorhergehenden Abschnitt 4.1.1 konnte gezeigt werden, dass die zwei unterschiedlichen Polaritäten der Nukleationsschicht einen Einfluss auf die Morphologie der Nanostrukturen haben. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob sich die Polarität der ZnO-Schicht in den ZnO-Nanostrukturen fortsetzt. Auf diesem Gebiet gibt es deutlich weniger Quellen in der Fachliteratur und auch deutlich weniger geeignete Untersuchungsmethoden. Die winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie, die in Abschnitt 4.1.1 verwendet wird, um die Polarität planarer Schichten zu bestimmen, lässt sich nicht auf ZnO-Nanostrukturen anwenden, weil die verschiedenen Facetten eine eindeutige Zuordnung der Polarität zum Messsignal verhindern. Stattdessen wurde die Methode der konvergenten Elektronenbeugung (CBED) verwendet, um die Polarität der Nanostrukturen zu bestimmen.

Für die Messungen wurde je eine Probe mit Nanostäbchen und Nanowänden mit dem TEM untersucht.

##### Die Polarität der ZnO-Nanostäbchen

In Abschnitt 4.1.1 wurde gezeigt, dass ZnO-Nanostäbchen nur auf O-polaren Oberflächen wachsen. Zur Bestimmung der Polarität der ZnO-Nanostäbchen wurden die Messungen mit CBED on-axis in der  $[10\bar{1}0]$ -Richtung des hexagonalen Gitters vorgenommen.

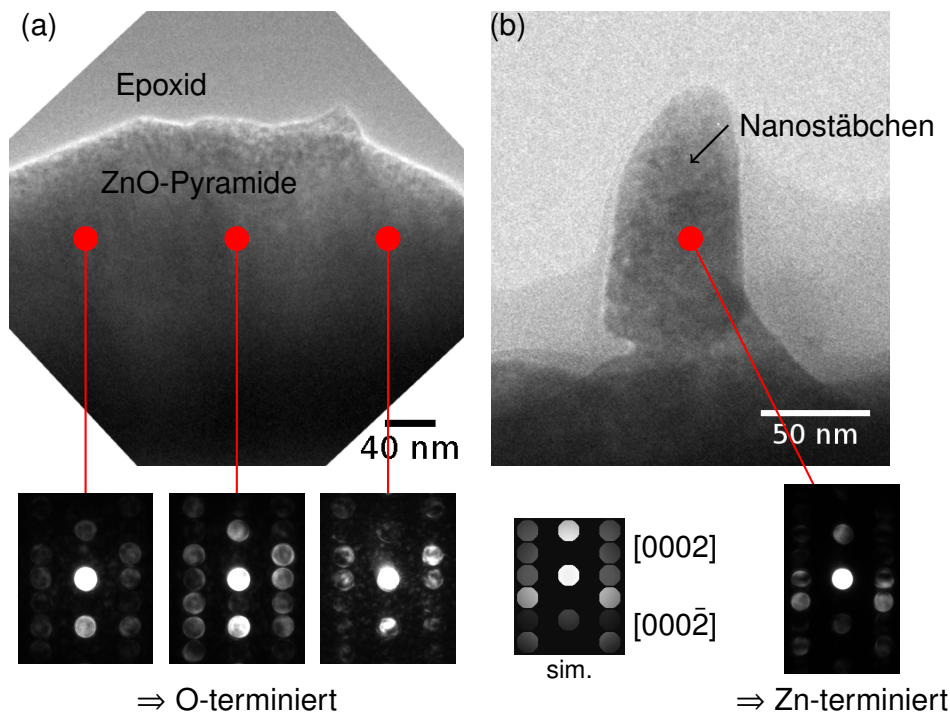


Abbildung 4.7: CBED-Messungen an ZnO-Nanostäbchen mit ihrer Pyramide/Basis (a) und dem Nanostäbchen (b). Die Simulationen des CBED-Beugungsmusters ist zwischen den gemessenen Beugungsbildern dargestellt. Durch Vergleich der Orientierungen der gemessenen Beugungsmuster mit dem simulierten Beugungsmuster (Mitte) wird die Polarität bestimmt.

In Abbildung 4.7(a) ist die TEM-Aufnahme einer Pyramide unter einem Nanostäbchen und in 4.7(b) das TEM-Bild für ein Nanostäbchen zu sehen. Die CBED-Beugungsmuster befinden sich unter den TEM-Aufnahmen. Die Beugungsmuster sind asymmetrisch und ihre Orientierung abhängig von der Polarität der untersuchten Bereiche. Durch einen Vergleich der Orientierungen mit einem simulierten Beugungsmuster kann die Polarität bestimmt werden. Die Polarität der Pyramiden unter den ZnO-Nanostäbchen ist dabei vor allem seitlich neben den Stäbchen O-polar, während es im Bereich unter der Nanostruktur einen Punkt gibt, ab dem die Polarität wechselt und dann Zn-terminiert weiterwächst. In der Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 4.8(a) ist die Basis eines Nanostäbchens, die Inversionsdomängengrenzen aufweist, zu sehen. In Abbildung 4.8(b) ist die schematische Darstellung der verschiedenen Polaritäten eines ZnO-Nanostäbchens zu sehen. Ausgehend von diesem Stapelfehler wächst die Basis des Nanostäbchens mit der Höhe über dem Substrat in die Breite. Zu Beginn wachsen noch die Basis des Nanostäbchens und die Pyramide gleichermaßen, wobei ab einem gewissen Punkt anscheinend nur noch das Nanostäbchen weiterwächst. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich zeitlich beim Wachstumsprozess erst die Pyramiden bilden, dann eine Polaritätsumkehr stattfindet und dieser Bereich aufgrund

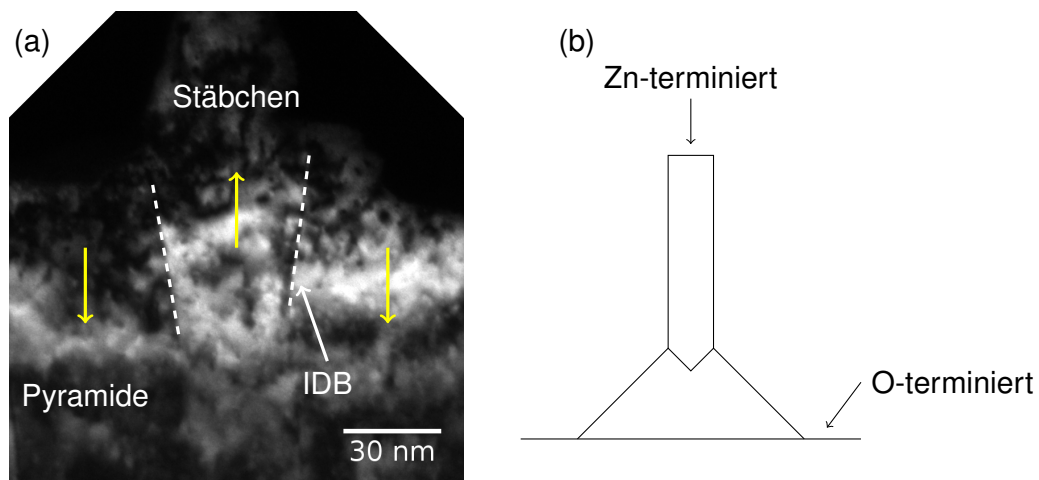


Abbildung 4.8: (a) zeigt eine Dunkelfeldaufnahme in der Pyramide eines Nanostäbchens mit Inversionsdomänengrenzen (IDB). Die Pfeile zeigen die Polarität der einzelnen Bereiche an. (b) zeigt eine schematische Darstellung der verschiedenen Terminierungen an einem ZnO-Nanostäbchen.

der Zn-Terminierung schneller wächst als der Rest der Pyramide und so das Nanostäbchen entsteht [17, 86].

Das bedeutet jedoch nicht, dass immer erst eine Pyramide wachsen muss, bevor eine Polaritätsumkehr eintritt. Im folgenden Abschnitt 4.1.3 werden auch Fälle gezeigt, in denen die Nanostäbchen direkt auf der O-polaren Schicht ohne Pyramide wachsen.

### Die Polarität der ZnO-Nanowände

Zur Bestimmung der Polarität von ZnO-Nanowänden auf ihrer Zn-polaren Schicht wurden CBED-Messungen  $10^\circ$  off-axis entlang der  $[10\bar{1}0]$ -Richtung des hexagonalen Gitters durchgeführt.

Die Zn-Polarität der ZnO:Al-Schicht konnte durch diese CBED-Messungen bestätigt werden. Sie verifizieren damit die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.1. In Abbildung 4.9 ist die TEM-Aufnahme einer ZnO-Nanowand auf ihrer Zn-terminierten Schicht zu sehen. Parallel dazu sind die CBED-Beugungsmuster für den Bereich der Schicht und der Nanowand dargestellt. Durch Vergleich der experimentellen Beugungsmuster mit den Simulationen bestimmt man die Polarität. Aus den Messungen kann geschlossen werden, dass die Zn-Terminierung der ZnO-Schicht auch in den ZnO-Nanowänden erhalten bleibt. Eine Polaritätsumkehr findet nicht statt. Das Entstehen der Nanowände kann folglich nicht darauf beruhen, dass durch die Polaritätsumkehr lokal eine Zn-Terminierung induziert wird, die schneller wächst als die sie umgebende O-Terminierung, wie es bei den Nanostäbchen der Fall sein kann. Ein weiteres Modell für die Bildung der Nanostrukturen in Form der Nanowände ist daher nö-

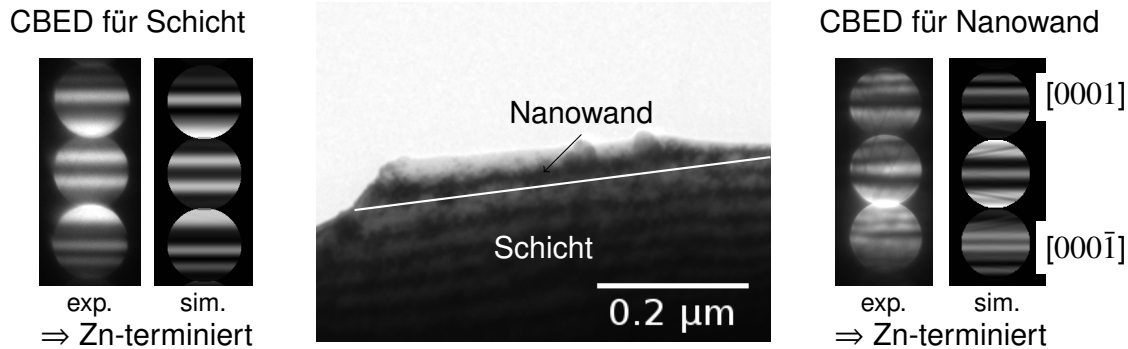


Abbildung 4.9: CBED-Messungen an einer Probe mit ZnO-Nanowänden auf einer ZnO:Al-Schicht. Die Ergebnisse für die Messungen an der Schicht sind links neben der TEM-Aufnahme, die Beugungsbilder für die Nanowand sind rechts davon. Die Simulationen der CBED-Beugungsmuster sind jeweils rechts neben den TEM-Bildern.

tig. In Abschnitt 5.1 wird das Entstehen der Nanostrukturen auf eine höhere Beweglichkeit adsorbierter Teilchen entlang der unpolaren Seitenflächen der ZnO-Nanostrukturen zurückgeführt. Unabhängig von der Morphologie der Nanostrukturen kann festgestellt werden, dass die ZnO-Nanostrukturen aus der gepulsten Laserdeposition immer Zn-polar sind.

### 4.1.3 Abhängigkeit der Morphologie von anderen Parametern

Die PLD ist ein vielseitiges Verfahren, dass durch seine Vielzahl frei zu wählender Parameter eine ebenso große Vielfalt an Nanostrukturen ermöglicht. Gesondert betrachtet werden der Einfluss der Depositionszeit, des Sauerstoffpartialdrucks, des Depositionsdrucks und der Dotierung der Nukleationsschicht auf die Morphologie der Nanostrukturen.

#### Depositionszeit

Abbildung 4.10 zeigt REM-Aufnahmen von Zn-terminierten ZnO:Al-Schichten, auf denen ZnO-Nanowände mit verschiedenen Depositionzeiten gewachsen wurden. Die zeitliche Entwicklung des Wachstums der ZnO-Nanostrukturen auf einer ZnO:Al-Schicht mit Zn-Terminierung (Abb. 4.10(a)) verläuft so, dass zuerst die Oberfläche der Nukleationsschicht mit einer ZnO-Schicht bedeckt wird (Abb. 4.10(b)). Darauf folgen die typischen Oberflächenmerkmale der polaren Oberfläche (Abb. 4.10(c)). Erst anschließend bildet sich die Basis der Nanowände (Abb. 4.10(d)), die dann bis zum Ende des Wachstumsprozesses nach oben weiterwächst (Abb. 4.10(e)). Für O-terminierte Oberflächen verläuft der Prozess ähnlich. Die Nanosäulen wachsen dort bevorzugt auf den Spitzen hexagonal geformter Pyramiden. Es ist, wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, dazu nötig, dass sich die Polarität auf Zn-Polarität um-

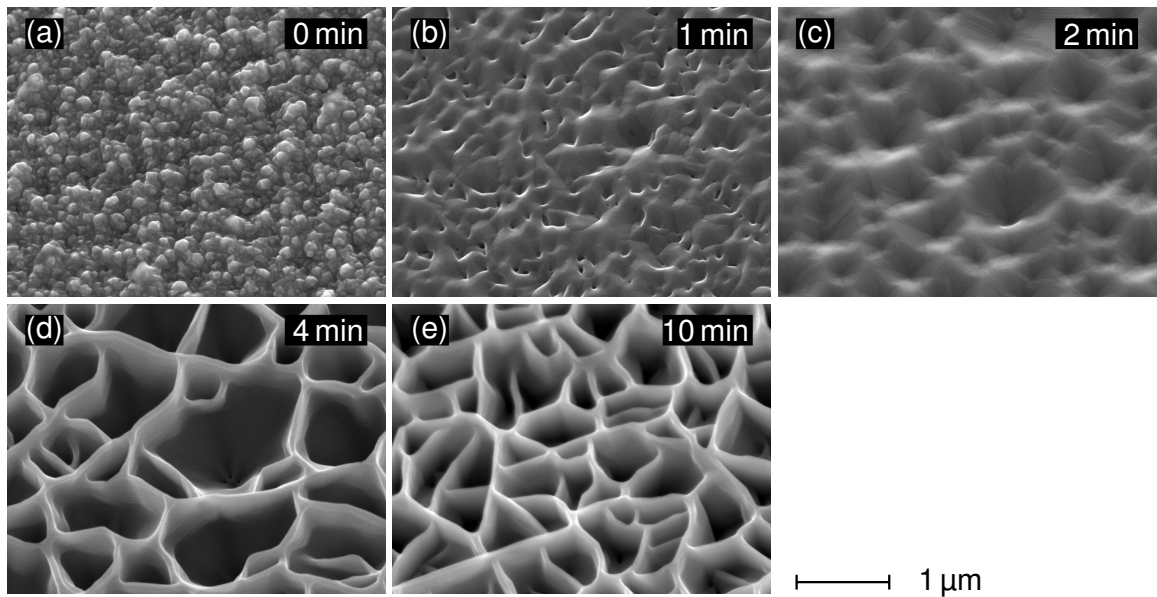


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen vom zeitlichen Verlauf des Wachstums von undotierten ZnO-Nanostrukturen auf einer Zn-terminierten ZnO:Al 2 at. %-Schicht. Die Zeitangaben in den Bildern stellen jeweils die Depositionzeit der ZnO-Nanostrukturen dar.

kehrt. Wenn alle Pyramidenspitzen bereits mit Nanosäulen besetzt sind, aber noch weitere ZnO-Teilchen in der Plasmawolke vorhanden sind, kann auch an den Seitenflächen der Pyramiden eine Polaritätsumkehr stattfinden, so dass diese mit Nanostrukturen bedeckt werden. Weiterhin kann festgehalten werden, dass die Entstehung der Nanostäbchen nur die Polaritätsumkehr benötigt. Diese entsteht dabei bevorzugt in der Mitte der Pyramiden.

### Sauerstoffpartialdruck

Der Sauerstoffpartialdruck hat einen Einfluss auf die Größe der Grenzfläche. Möglich sind eine Beeinflussung des Durchmessers der ZnO-Nanostrukturen und ihre Dichte auf dem Substrat. Da die Nanowände nur auf den Rändern der Krater wachsen, die Nanosäulen jedoch auch auf den Seitenflächen der Pyramiden entstehen, kann aus rein geometrischen Gründen mit Nanostäbchen eine wesentlich größere Oberfläche erzielt werden. Es gilt, dass die erzielte Oberfläche umso größer ist, je kleiner der Durchmesser der Nanostäbchen ist und je dichter die Nanostäbchen nebeneinander stehen. In Abbildung 4.11 sind verschiedene ZnO-Nanostrukturen auf einer undotierten ZnO-Schicht zu sehen, die bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gewachsen wurden. Ihnen gemeinsam ist, dass der jeweils kleinste Durchmesser eines Nanostäbchens mit  $\approx 50$  nm identisch ist. Der minimale Durchmesser der ZnO-Nanostäbchen hängt also nicht vom Sauerstoffpartialdruck ab.

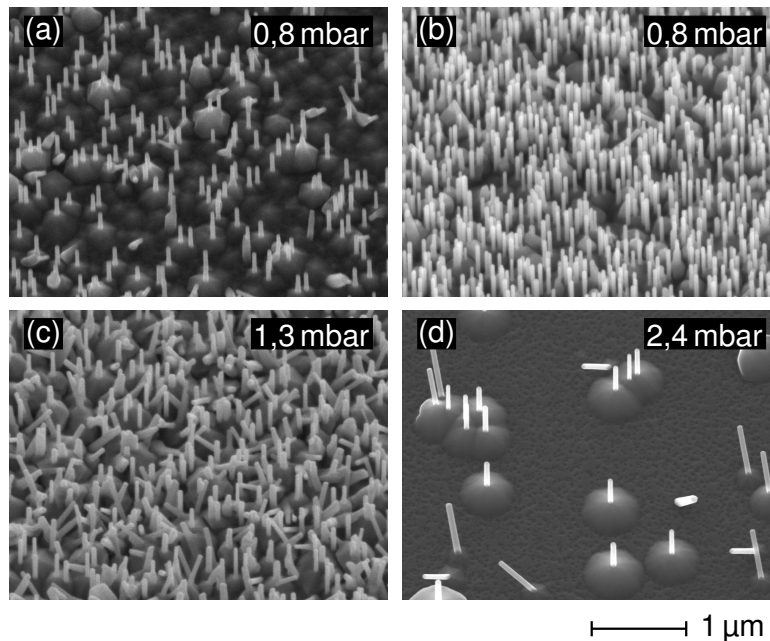


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen von undotierten ZnO-Nanostrukturen auf undotiertem ZnO bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken, die in den Bildern angegeben sind. Der jeweils kleinste Durchmesser der ZnO-Nanostäbchen ist unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck.

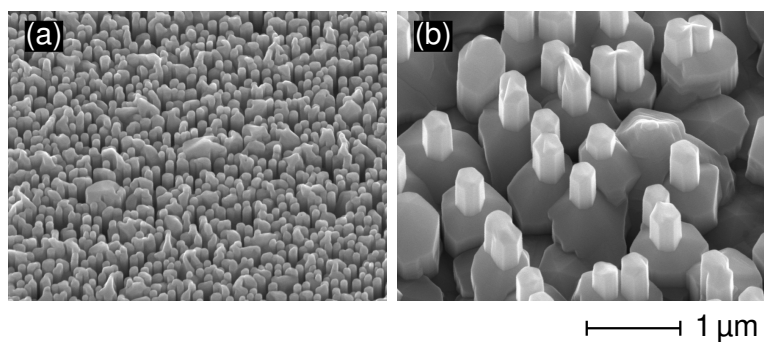


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen von ein und derselben Probe. Aus rein geometrischen Gründen herrschte am Rand der Probe eine niedrigere Teilchendichte als in der Mitte der Probe, so dass viele dünne Nanostäbchen (a) am Rand entstanden sind. Bei zunehmender Teilchendichte hin zur Mitte der Probe entstehen wenige dicke Nanosäulen (b).

Jedoch kann eine homogene Teilchendichte auf dem Substrat erreicht werden, wenn die Plasmawolke aufgeweitet wird. Diese Aufweitung kann durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks gezielt eingestellt werden. Ist bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,8 mbar eine Fläche von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  homogen beschichtet, so erhöht sich diese Fläche bei einem



Sauerstoffpartialdruck von 2,4 mbar auf  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  in der für diese Arbeit verwendeten Anlage.

### **Depositionsdruck (Laserleistung)**

Die Dichte der Nanostäbchen ist in einem weiten Parameterbereich monoton steigend vom Depositionsdruck abhängig. Durch eine höhere Laserleistung steigt der Materialabtrag vom Target und somit der Depositionsdruck. Dadurch erhöht sich die Dichte der Nanostäbchen und ihr Abstand verringert sich (siehe Abb. 4.11(a – b)). Der Depositionsdruck korreliert dabei direkt mit der Teilchendichte des Plasmas am Substrat. Ab einer gewissen Teilchendichte beginnt die Vergrößerung des Durchmessers der Nanostäbchen und sie beginnen aneinanderzustoßen. Dies ist in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.12 zu sehen. In Abbildung 4.12(a) stoßen die Nanostäbchen aneinander, während es bei einer noch weitergehenden Erhöhung der Teilchendichte zu einer unstetigen Vergrößerung des Durchmessers der Nanostäbchen kommt (siehe Abb. 4.12(b)). Ihre Dichte verringert sich ebenso wie ihre Oberfläche. Die unterschiedlichen Teilchendichten, die in Abbildung 4.12 zu unterschiedlichen Nanostäbchen geführt haben, sind aus rein geometrischen Gründen entstanden. In der Mitte der Plasmawolke, die nach dem Materialabtrag entsteht, befinden sich mehr Teilchen als am Rand. Das schlägt sich im Ergebnis auch auf dem Substrat nieder. Weiterhin ist es möglich vom streng c-achsenorientierten Wachstum der ZnO-Nanostrukturen abzuweichen, wenn der Depositionsdruck weiter erhöht wird. Durch den steigenden Materialabtrag gelangen mehr Teilchen zum Substrat und bilden dort Wachstumskeime, deren dort entstehende Nanostrukturen nicht mehr senkrecht auf dem Substrat stehen.

### **Dotierung der Nukleationsschicht**

Die Zn- und O-Atome und ggf. ZnO-Cluster, die die Oberfläche erreichen, können homogen auf die Oberfläche verteilt werden, wenn der Sauerstoffpartialdruck korrekt eingestellt ist. Es hat sich gezeigt, dass die epitaktische Beziehung in der Basalebene von einer O-polaren ZnO-Schicht  $[10\bar{1}0] \parallel c\text{-Saphir } [11\bar{2}0]$  ist [87, 88]. Die Kristallachsen in der Basalebene von ZnO und c-Saphir schließen folglich einen Winkel von  $30^\circ$  ein. Auf ZnO:Al, das bei  $400^\circ\text{C}$  gewachsen wurde, beobachtet man, dass diese Beziehung nicht mehr für alle Wachstumskeime gilt. Es bilden sich mehrere Epitaxiebeziehungen heraus. In Abbildung 4.13(a) ist dazu eine TEM-Aufnahme zu sehen, bei der durch die Wahl der Kondensorapertur nur eine bestimmte Kristallorientierung zur Abbildung beiträgt, die genau eine bestimmte Epitaxiebeziehung besitzt. Diese Epitaxiebeziehung setzt sich in den ZnO-Nanostrukturen fort. Die ZnO-Nanostäbchen wachsen in der Mitte der Kristallkörner. Je größer die Dichte der Kristallkörner ist, umso größer ist die Dichte der ZnO-Nanostrukturen (siehe Abb. 4.13(b)). Die

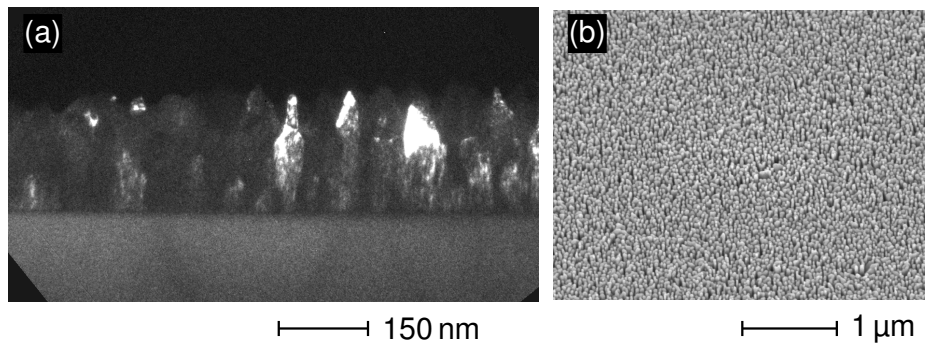


Abbildung 4.13: Konventionelle TEM-Aufnahme (a), die durch geeignete Wahl der Kondensorapertur nur Intensität einer bestimmten Kristallorientierung zulässt. Bild (b) zeigt die REM-Aufnahme der ZnO-Nanostrukturen für die TEM-Präparation.

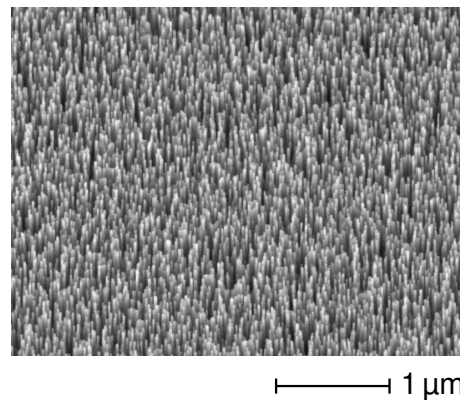


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von homogen über dem Substrat verteilten ZnO-Nanostäbchen mit einem Durchmesser von 25 nm auf einer ZnO:Al 2 at. %-Schicht.

Korngrenzen scheinen als Diffusionsbarrieren zu wirken, weil kein Überwachsen der Korngrenzen beobachtet wurde. Jedoch kann bei hohen Teilchendichten durch hohe Laserleistungen ein Überwachsen der Kristallkörner möglich sein [89]. Letzteres ist auch eine Erklärung der unterschiedlichen Säulendurchmesser in Abbildung 4.12. ZnO-Nanostrukturen mit kleinem Durchmesser entstehen folglich nur, wenn die Körner der darunterliegenden Schicht einen kleinen Durchmesser aufweisen, weil dann das Einzugsgebiet der ZnO-Nanostrukturen für diffundierende Partikel auf der Oberfläche klein ist. Diese diffundierenden Partikel können dann wiederum zum Wachstum der ZnO-Nanostrukturen beitragen. Diese Ergebnisse zusammengenommen ergeben dann ZnO-Nanostrukturen, wie sie in Abbildung 4.14 dargestellt sind. Typischerweise erreicht man damit Dichten von 180–225 Nanostäbchen/ $\mu\text{m}^2$ . Bei einer Länge von 125 nm vergrößert sich die Oberfläche durch die neuen Seitenflächen um einen Faktor drei.

Des Weiteren ist es möglich Al-dotierte Nanostrukturen herzustellen. Da der Excimerlaser jedoch nicht in der Lage ist die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner im Target direkt anzuregen, muss es durch das umliegende ZnO erwärmt werden und verdampfen. Das geschieht nur unvollständig, so dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner auf dem Target zurückbleiben, weiter eingestrahltes Laserlicht streuen, den Materialabtrag verringern und dadurch den Depositionsdruck senken. Prinzipiell könnte man durch eine kleinere Anregungswellenlänge diese Verluste ausgleichen. Da der Sauerstoffpartialdruck vier Größenordnungen über dem Depositionsdruck liegt, ist es nicht möglich für die Dauer des Nanostrukturwachstums für eine konstante Depositionsrate zu sorgen. Die Streuverluste können nicht kompensiert werden, weil man den Depositionsdruck nicht ablesen kann. Die Nanostrukturen wachsen deshalb häufig in Form von Kegeln oder die Morphologien von Stäbchen (Kegeln) und Wänden vermischen sich und sind gleichzeitig auf einer Nukleationsschicht zu finden.

#### 4.1.4 Struktur, Transport und Defekte

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Röntgenbeugung von ZnO-Nanostrukturen, planarem ZnO bzw. ZnO:Al und sol-gel ZnO untersucht. Die planaren Schichten wurden weiterhin mittels Hall-Messungen auf ihre Transporteigenschaften hin untersucht. Die ZnO-Nanostrukturen wurden mittels der PDS untersucht.

##### Röntgenbeugung an ZnO

Die Kristallstruktur der ZnO-Nanostrukturen und -Schichten wurde mit Röntgenbeugung (*x-ray diffraction (XRD)*) untersucht. Dazu wurden mittels der gepulsten Laserdeposition planares ZnO, planares ZnO:Al 2 at. % und ZnO-Nanostrukturen auf ZnO:Al/ZnO hergestellt und charakterisiert. Weiterhin wurde planares sol-gel ZnO untersucht. Die Kristallstruktur senkrecht zur Substratebene wurde in der  $\theta-2\theta$ -Geometrie bestimmt. Dazu wird die Intensität des gespiegelten Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  gemessen. Die XRD-Kurven wurden mit einem Röntgendiffraktometer mit der  $\text{Cu K}_\alpha$ -Linie mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  aufgezeichnet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und im Hochvakuum durchgeführt.

In Abbildung 4.15(a) sind die Röntgenreflektivitäten von planarem ZnO, einer planaren Schicht ZnO:Al und ZnO-Nanostrukturen auf ZnO:Al/ZnO dargestellt. Das planare ZnO besitzt eine Linie bei  $34,43^\circ$ , die gut mit dem Literaturwert für die (002)-Bragg-Linie von  $34,44^\circ$  übereinstimmt [90]. Das planare ZnO:Al besitzt eine Abweichung von  $0,15^\circ$  zu größeren Winkeln im Vergleich zur Literatur. Bei den ZnO-Nanostrukturen liegt die Position der Linie bei  $34,51^\circ$  und damit  $0,07^\circ$  größer als in der Literatur [90]. Die beiden letzten Abweichungen können durch einen Fehlschliff des Saphirsubstrats oder durch eine minimale

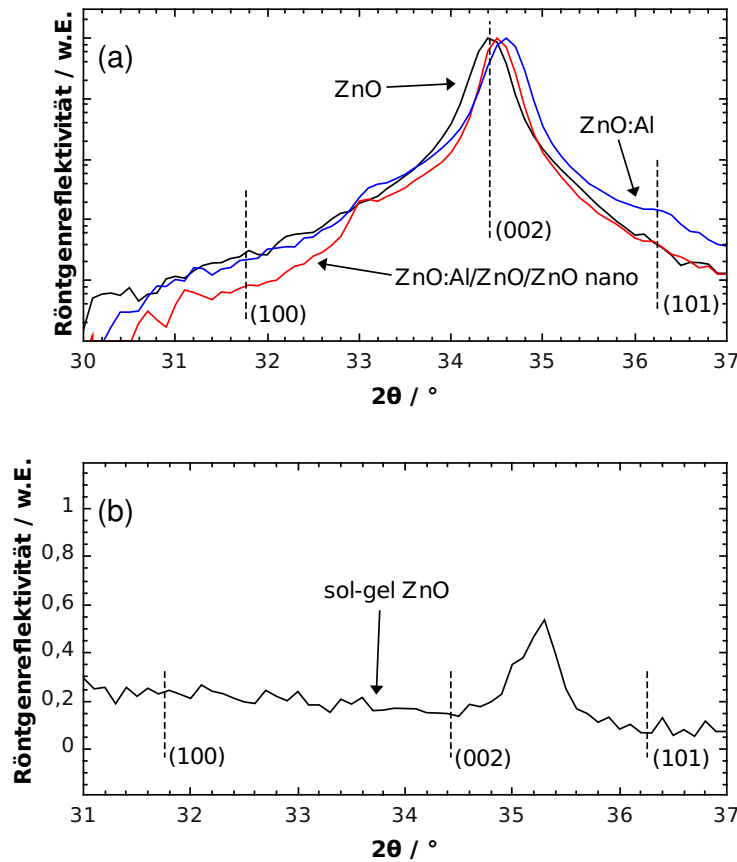


Abbildung 4.15: Röntgenreflektivität von planarem ZnO, planarem ZnO:Al und ZnO-Nanostrukturen auf ZnO:Al, die mit gepulster Laserdeposition hergestellt wurden, in Bild (a) in logarithmischer Darstellung und planares sol-gel ZnO auf ITO in Bild (b) in linearer Darstellung. Die Linie in den Daten zum sol-gel ZnO lässt sich dem ITO-Substrat zuordnen.

Fehlplatzierung der Proben in Bezug zum Rotationszentrum im XRD-Aufbau hervorgerufen werden. Da nicht zwischen beiden Effekten unterschieden werden kann, werden alle Proben als kristallines ZnO betrachtet. Eine mögliche Gitterverzerrung durch die Dotierung mit Aluminium kann nicht ausgeschlossen werden.

Beim planaren sol-gel ZnO ist die Situation eine andere. Wie aus der Kurve in Abbildung 4.15(b) zu ersehen ist, existiert nur eine Linie bei  $35,2^\circ$ , die der (004)-Reflexion des ITO-Substrats zugeordnet werden kann [91]. Das sol-gel ZnO ist folglich amorph, wie es auch schon von Fujihara *et al.* beschrieben wurde [92].

#### Leitfähigkeit von ZnO

Während dieser Arbeit wurde auch die Leitfähigkeit von planaren ZnO-Schichten gemessen. Für eine planare PLD-ZnO-Schicht ergab sich durch Hall-Messungen nach der van-der-

Pauw-Methode [66] ein spezifischer elektrischer Widerstand von  $\rho_{\text{PLD}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ . Planares sol-gel ZnO ließ sich mit dieser Methode nicht messen. Stattdessen wurden mehrere Zwei-Punkt-Messungen an Transportkanälen verschiedener Längen und einer jeweils konstanten Breite von 6 mm durchgeführt. Die dafür nötigen Titan-Gold-Kontakte wurden durch eine Schattenmaske aufgedampft. Es ergab sich ein spezifischer elektrischer Widerstand von  $\rho_{\text{sol-gel}} = 1,8 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$ . Zusammen mit einer Beweglichkeit von  $\mu_{\text{sol-gel}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [65] lässt sich damit die Ladungsträgerdichte bestimmen. Es sind  $n_{\text{PLD}} = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $n_{\text{sol-gel}} = 8,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Das kristalline PLD-ZnO besitzt folglich eine hohe Leitfähigkeit, während das sol-gel ZnO nur sehr schlechte Transporteigenschaften aufweist.

Bisher wurden nur die Werte für das ZnO angegeben, dass sich im Kontakt mit dem PCPDTBT befindet. Eine leitfähige Schicht unter den ZnO-Nanostrukturen aus ZnO:Al hatte einen spezifischen elektrischen Widerstand von  $\rho_{\text{PLD,Al}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ . Daraus resultiert ein Flächenwiderstand von  $R_{\text{PLD,Al}} = 1,2 \cdot 10^2 \Omega$ .

### PDS an PLD-ZnO

Um eine Aussage über die Defekte an der Oberfläche der ZnO-Nanostrukturen zu gewinnen, wurden ZnO-Nanostrukturen mittels PDS untersucht. Die Absorption dieser ZnO-Nanostrukturen wurde direkt nach dem Wachstum mittels der gepulsten Laserdeposition und nach einem Ätzen in HCl (pH-Wert  $\approx 2,5$ , Ätzdauer 5 s) gemessen. Die dazugehörigen Daten sind in Abbildung 4.16 zu sehen. Die Absorption der direkten Bandübergänge beginnt bei 3,25 eV und geht in Urbach-Ausläufer über. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  beträgt  $1,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb der Bandlücke. Die geätzte Probe zeigt jedoch in der Bandlücke deutlich weniger Absorption als die ungeätzte Probe. Das deutet darauf hin, dass die Oberfläche von ZnO-Nanostrukturen eine höhere Zahl von Defekten aufweist als im Volumen der ZnO-Nanostrukturen vorhanden sind. Ebenfalls in Abbildung 4.16 ist die Absorption von den polaren Oberflächen eines ZnO-Einkristalls zu sehen. Die Zn-terminierte Seite ähnelt dabei den Daten der ZnO-Nanostrukturen beim direkten Bandübergang und seinem Urbach-Ausläufer. Bei den niederenergetischen Übergängen fällt Absorption um eine Größenordnung weiter ab als bei den ZnO-Nanostrukturen. Auf der O-terminierten Oberfläche und der  $(11\bar{2}0)$ -Ebene sind die direkten Bandübergänge schwächer ausgeprägt und es kommt nur zu einem monotonen Anstieg des Absorptionskoeffizienten, aber es bildet sich kein Plateau wie auf der Zn-terminierten Oberfläche. Die Absorption der niederenergetischen Übergänge liegt in derselben Größenordnung wie bei den ZnO-Nanostrukturen.

Das Absorptionsspektrum der ungeätzten ZnO-Nanostrukturen kann als Superposition der Absorptionsspektren von Zn- und O-terminierter Oberfläche bzw. der  $(11\bar{2}0)$ -Ebene des ZnO-Einkristalls erklärt werden. Die Zn-terminierten ZnO-Nanostrukturen dominieren die

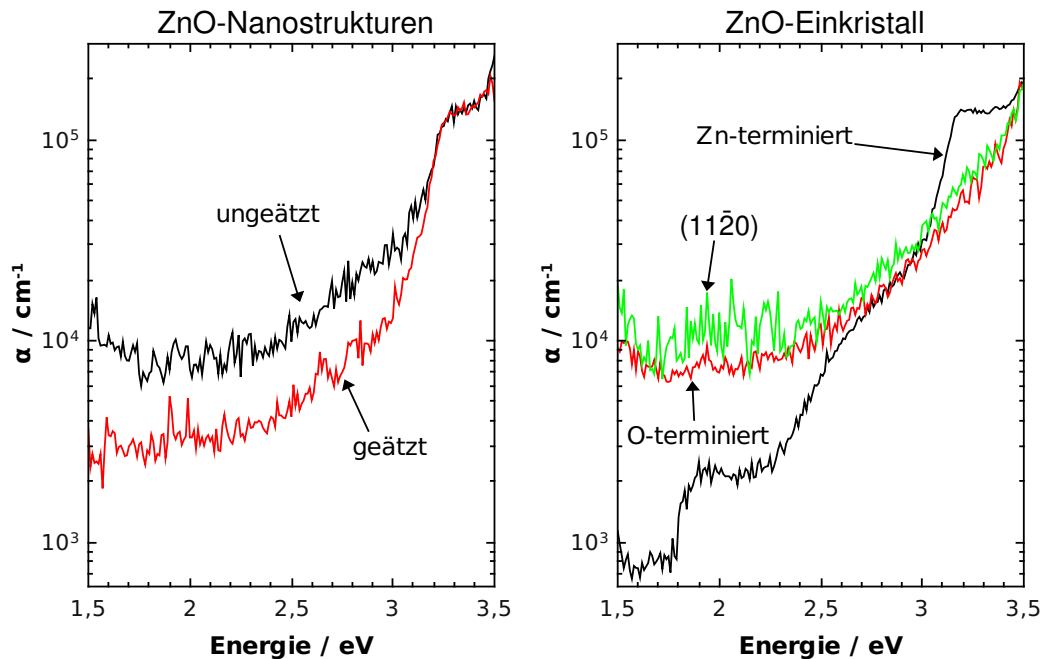


Abbildung 4.16: Absorptionskoeffizient von ZnO-Nanostrukturen und einem ZnO-Einkristall. Die ZnO-Nanostrukturen werden vor (schwarz) und nach (rot) dem Ätzen in HCl gezeigt. Vom ZnO-Einkristall wird die Absorption von beiden polaren Oberflächen und der  $(11\bar{2}0)$ -Ebene gezeigt.

Absorption in den direkten Bandübergängen und die weiterhin O-terminierte ZnO-Schicht darunter bzw. die  $(11\bar{2}0)$ -Ebenen der Seitenflächen der Nanostrukturen sind für die hohe Absorption in der Bandlücke verantwortlich. Die Defektdichte, die die Absorption in den ZnO-Nanostrukturen hervorruft, ist also genauso groß wie im ZnO-Einkristall. Die Ladungsträgerdichte vom ZnO-Einkristall wurde bei Hall-Messungen als  $4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  gemessen. Wenn alle Defekte im ZnO-Einkristall zur Ladungsträgerdichte beitragen und man thermische Anregungen vernachlässigen kann, dann ist die Defektdichte im Einkristall wie auch den ZnO-Nanostrukturen  $4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

## 4.2 Exzitonendissoziation und photoelektrische Charakterisierung der Hybridsolarzellen

Das Erreichen der Grenzfläche durch Exzitonen ist allein noch kein Merkmal einer funktionierenden Hybridsolarzelle. Damit es zu einer hinreichend großen Stromdichte kommt, müssen möglichst viele Exzitonen, die die Grenzfläche erreichen, dissoziieren. In diesem Abschnitt wird mit Photoelektronenspektroskopiemessungen untersucht, ob die Möglichkeit zur Exzitonendissoziation besteht. Zusätzlich werden in diesem Abschnitt die photoelek-

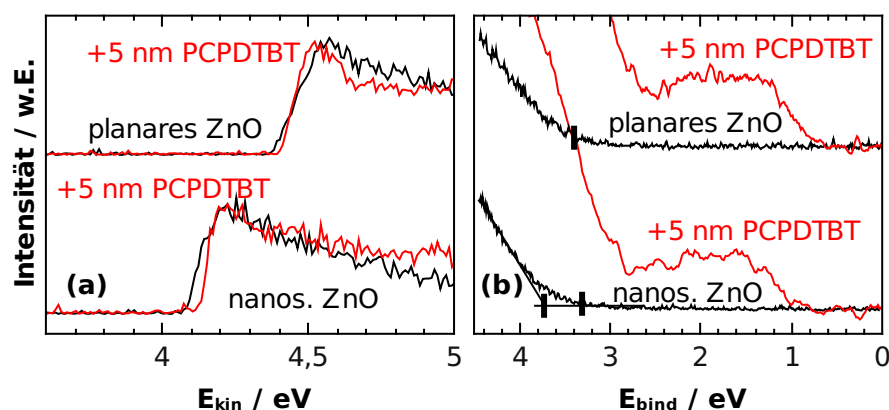


Abbildung 4.17: UPS-Spektren von undotiertem ZnO vor und nach Bedeckung mit PCPDTBT. In Bild (a) ist die Sekundärelektronengrenze von planarem und nanostrukturiertem ZnO dargestellt, während die dazugehörigen Valenzbandspektren in Bild (b) gezeigt werden. In Bild (a) ist kein nennenswerter Unterschied zwischen reinem ZnO und einer anschließenden Bedeckung mit PCPDTBT zu erkennen.

trischen Eigenschaften der hergestellten Hybridsolarzellen vorgestellt. Dazu werden zuerst in Abschnitt 4.2.1 die Hybridsolarzellen mit einer ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche untersucht. Das schließt Grenzflächen mit PLD-ZnO und sol-gel ZnO ein, ebenso wird mittels Photoelektronenspektroskopie nach Unterschieden zwischen PLD-ZnO und sol-gel ZnO gesucht. Es folgt ein Abschnitt 4.2.2 über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Exzitonendissoziation. Im Abschnitt 4.2.3 schließen sich die Ergebnisse der Hybridsolarzellen an, in denen mit PCBA die Exzitonendissoziation in einem PCBM/PCPDTBT-Blend nachgestellt werden sollte. Im Abschnitt 4.2.4 werden Zellen vorgestellt, mit denen der Einfluss des Aminoethanols auf Exzitonendissoziation an der Grenzfläche zwischen PLD-ZnO und dem PCPDTBT untersucht wurde. Sofern nicht anders angegeben, werden nur die Ergebnisse von Hybridsolarzellen mit ZnO-Nanostrukturen behandelt.

### 4.2.1 Hybridsolarzellen mit einer ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche

Nach der erfolgten Herstellung von planaren ZnO-Schichten oder ZnO-Nanostrukturen kann durch Rotationsbeschichtung mit PCPDTBT eine Hybridsolarzelle hergestellt werden. Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopiemessungen an diesen Hybridsolarzellen sind in Abbildung 4.17 dargestellt. In Abbildung 4.17 sind die UPS-Spektren von planaren Schichten und Nanostrukturen zu sehen, die vor ihrem Einbau in die Apparatur für maximal einen Tag an Luft lagen.

Die Austrittsarbeiten und die Ansätze der Valenzbänder wurden aus den Spektren bestimmt. Bei den Messungen, die in Abbildung 4.17(a) gezeigt sind, liegen die Austrittsarbei-

ten bei 4,4 eV für planare Schichten und 4,1 eV für Nanostrukturen. Die planaren Schichten haben also eine größere Austrittsarbeit als die Nanostrukturen. Das liegt wahrscheinlich an der Größe der Oberflächen, denn an größeren Oberflächen können sich mehr Adsorbate anlagern, die die Austrittsarbeit verringern, als an kleineren. Die Valenzbandspektren sind in Abbildung 4.17(b) zu sehen. Der Ansatz der Valenzbänder liegt in dem Spektrum der planaren Schicht bei 3,4 eV. Für nanostrukturierte Proben ist die Situation komplizierter. So konnte bereits in Abschnitt 4.1.2 gezeigt werden, dass die Zn-terminierten ZnO-Nanostrukturen auf einer O-polaren Oberfläche wachsen. Man beobachtet daher potenziell zwei polare Oberflächen. Tatsächlich kann man zwei Ansätze von Valenzbändern in den Spektren erkennen. Der erste Ansatz liegt bei 3,3 eV und ist aufgrund seiner niedrigen nachfolgenden Zustandsdichte der Emission der Nanostrukturen zuzuschreiben, während der zweite Ansatz bei 3,7 eV der Emission der planaren Schicht entspricht. Daraus ergibt sich eine Ionisationsenergie von 7,8 eV für ZnO bei Beachtung der Messungen an den planaren Schichten. Da ZnO eine Bandlücke von 3,37 eV bei Raumtemperatur besitzt [93, 94], sind sowohl die planaren Schichten als auch die Nanostrukturen an ihrer Oberfläche entartete Halbleiter. In den PES-Spektren wird jedoch keine von Null verschiedene Zustandsdichte nahe der Fermi-Kante beobachtet. Die Zustandsdichte ist gemäß Gleichung 2.17 und der effektiven Masse für Elektronen aus [93]  $N_C = 3,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und liegt unterhalb des Detektionsvermögens. Im Volumen sind es nicht-entartete Halbleiter [95].

Nach der Rotationsbeschichtung mit PCPDTBT wurden für beide Proben die nahezu gleichen Austrittsarbeiten gemessen wie zuvor für die nicht beschichteten Substrate (siehe Abbildung 4.17(a)). Der Unterschied zwischen den unbeschichteten und den beschichteten Proben ist innerhalb des statistischen Fehlers. Die Austrittsarbeiten werden deshalb vor und nach der Beschichtung als identisch betrachtet. Es findet eine Vakuumniveaueingleichung statt (*vacuum-level-alignment*). Es gibt keinen Hinweis auf einen Grenzflächendipol. Die HOMO-Niveaus des PCPDTBT beginnen 0,7 eV für planare Schichten bzw. 0,9 eV für ZnO-Nanostrukturen unterhalb der Fermi-Energie. Die Ionisationsenergie von PCPDTBT beträgt demzufolge 5,1 eV. Dieser Wert ist niedriger als die üblicherweise in der Literatur beschriebenen 5,3 eV [38, 39]. Das kann zurückgeführt werden auf einen Strahlenschaden [62] oder Einflüsse des Substrats bzw. der molekularen Orientierung [96, 97]. Da die HOMO-Niveaus des PCPDTBT auf planaren und nanostrukturierten Schichten bei unterschiedlichen Energien beginnen, ist gemäß Gleichung 2.54 eine Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Morphologie zu erwarten.

Die sich daraus ergebenden Bänderschemata sind in Abbildung 4.18 dargestellt. In Abbildung 4.18(a) ist das Energieniveauschema von planarem ZnO gezeigt, während Abbildung 4.18(b) das Gleiche für ZnO-Nanostrukturen darstellt. Die ZnO-Oberflächen sind in beiden Fällen metallisch. Gemäß Jacobi *et al.* [98] ist das für eine Zn-terminierte Ober-



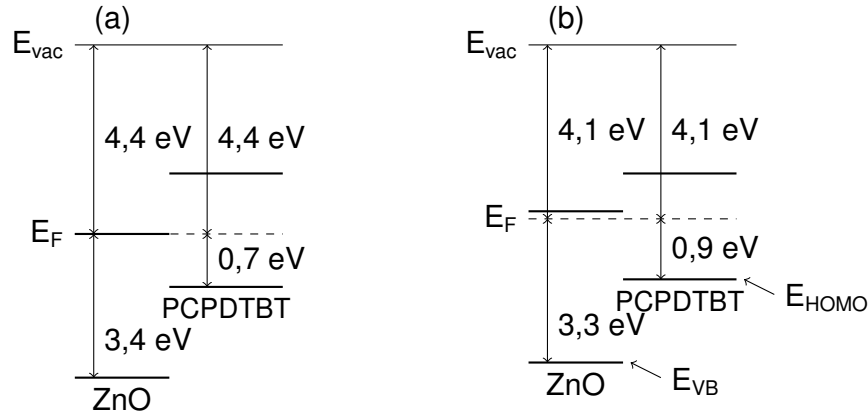


Abbildung 4.18: Gezeigt sind die Energieniveauschemata von planarem ZnO (a) und ZnO-Nanostrukturen (b) mit einer Bedeckung aus 5 nm PCPDTBT.  $E_{vac}$  bezeichnet die Lage des Vakuumniveaus und  $E_F$  die Position der Fermi-Energie.  $E_{VB}$  und  $E_{HOMO}$  bezeichnen die Positionen vom Valenzband des ZnO und HOMO des PCPDTBT.

fläche in Übereinstimmung mit den Messungen an ZnO-Einkristallen. Für O-terminierte Schichten ergibt sich ein anderes Bild. Jacobi *et al.* geben die Position des Fermi-Niveaus  $\approx 300$  meV unter dem Leitungsband an [98], was in den PLD-Proben nicht beobachtet wird. Ursache könnte eine Bandverbiegung sein, die sich jedoch aufgrund der langen Debye-Länge  $\lambda_D = 0,93$  nm nicht nachweisen lässt. Weder verschieben sich die Kernlinien, wenn man unter unterschiedlichen Emissionswinkeln oder bei verschiedenen Anregungsenergien misst, um Informationen aus verschiedenen Probertiefen zu erhalten, noch lässt sich in den UPS-Spektren zusätzliche Intensität im Leitungsband beobachten.

Neben reinem PLD-ZnO wurden auch Proben mit einem Überzug aus sol-gel ZnO untersucht. Dazu wurden planare Schichten und Nanostrukturen aus PLD-ZnO mit sol-gel ZnO beschichtet. Diese Beschichtung geschah durch Tropfbeschichtung mit verdünnter sol-gel ZnO-Lösung (Verdünnung 1:50 mit Methoxyethanol) und anschließender Rotationsbeschichtung mit PCPDTBT. Diese Proben wurden nach jedem Präparationsschritt untersucht.

Die dazugehörigen Kurven der UPS-Messungen an der Sekundärelektronengrenze befinden sich in Abbildung 4.19(a), während in Abbildung 4.19(b) die Valenzbandspektren dargestellt sind. Die planare Schicht hat mit 4,1 eV eine höhere Austrittsarbeit als die nanostrukturierte Schicht mit 3,7 eV. Damit zeigen sich bei der Untersuchung des reinen PLD-ZnO dieselben Abhängigkeiten wie schon weiter oben beschrieben. Nach dem Auftropfen des sol-gel ZnO ist die Austrittsarbeit dann konstant bei 3,9 eV bei der nanostrukturierten Probe bzw. aufgrund von Rundungen bei 4,0 eV bei der planaren Probe. In Bild 4.19(a) ist für die nanostrukturierte Schicht kein nennenswerter Unterschied der Austrittsarbeit zwischen sol-gel ZnO und einer anschließenden Bedeckung mit PCPDTBT zu erkennen. Bei der pla-

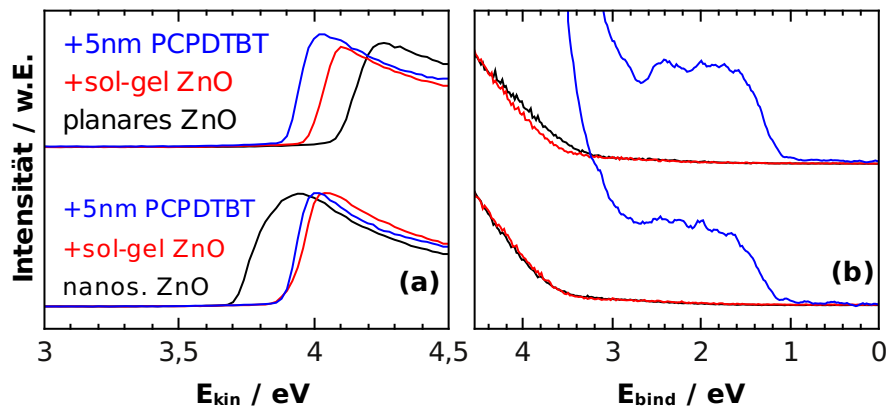


Abbildung 4.19: UPS-Messungen von PLD-ZnO, das mit sol-gel ZnO und PCPDTBT beschichtet wurde. In Bild (a) ist die Sekundärelektronengrenze von planarem und nanostrukturiertem ZnO dargestellt, während die dazugehörigen Valenzbandspektren in Bild (b) gezeigt werden.

naren Schicht erkennt man einen minimalen Unterschied zu kleineren Austrittsarbeiten. Es liegt eine Vakuumniveaangleichung zwischen sol-gel ZnO und PCPDTBT vor. Das ist das gleiche Ergebnis, wie bei der Untersuchung von PLD-ZnO und PCPDTBT. In Abbildung 4.19(b) sind die Valenzbandspektren der untersuchten Proben dargestellt. Die Valenzbänder vom PLD-ZnO zeigen sich ab 3,4 eV bzw. 3,6 eV, was darauf hindeutet, dass das PLD-ZnO an der Oberfläche jeweils metallisch ist. Die Valenzbänder vom sol-gel ZnO beginnen bei 3,6 eV. Zusammen mit der Bandlücke des sol-gel ZnO von 3,2 eV [99] ist das sol-gel ZnO an der Oberfläche ein entarteter Halbleiter. Das HOMO vom PCPDTBT beginnt jeweils bei 1,1 eV und ergibt damit eine Ionisationsenergie von 5,0 eV. Diese Ergebnisse können auch in Energieniveauschemata zusammengefasst werden. Die Ergebnisse für planares PLD-ZnO mit einer zusätzlichen Schicht aus sol-gel ZnO und PCPDTBT sind in Abbildung 4.20(a) gezeigt, während Abbildung 4.20(b) dasselbe für nanostrukturiertes PLD-ZnO mit sol-gel ZnO und PCPDTBT zeigt. Die gemessenen Werte für das ZnO und das PCPDTBT lassen den Schluss zu (siehe Abschnitt 2.5, Gleichung 2.54), dass die Materialkombination für Hybridsolarzellen geeignet ist. Die Differenz aus der energetischen Position des Leitungsbands des ZnO und des HOMO des PCPDTBT erlauben eine Ladungstrennung an der Grenzfläche, weil das Leitungsband des ZnO mehr als 0,5 eV unter dem LUMO des PCPDTBT liegt (siehe Abschnitt 2.5) [56]. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Leerlaufspannungen der hergestellten Zellen von der Grenzfläche abhängen. Hybridsolarzellen mit Nanostrukturen sollten höhere Leerlaufspannungen erreichen als Hybridsolarzellen mit planarer Grenzfläche. Bei einer zusätzlichen Beschichtung mit sol-gel ZnO sollte diese Abhängigkeit wieder verschwinden.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Austrittsarbeit des ZnO von der Lagerdauer an Luft abhängig ist. Je länger die Proben an Luft lagen auf einer Zeitskala von Tagen, umso nied-

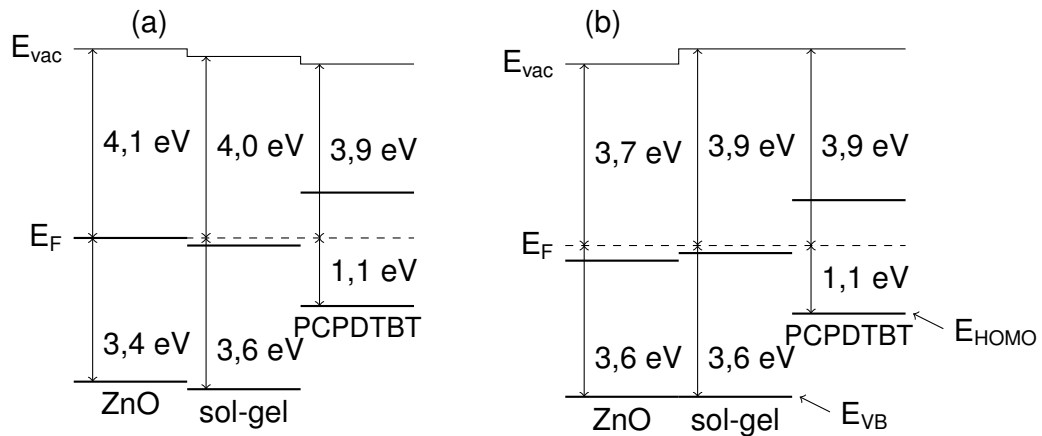


Abbildung 4.20: Gezeigt sind die Energieniveauschemata von planarem ZnO (a) und ZnO-Nanostrukturen (b), die jeweils mit verdünnter sol-gel Lösung betropft wurden und zusätzlich mit einer Schicht aus 5 nm dickem PCPDTBT bedeckt sind.  $E_{vac}$  bezeichnet die Lage des Vakuumniveaus und  $E_F$  die Position der Fermi-Energie.  $E_{VB}$  und  $E_{HOMO}$  bezeichnen die Positionen vom Valenzband des ZnO und HOMO des PCPDTBT. Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten beruhen dabei auf den Messwerten aus Abbildung 4.19.

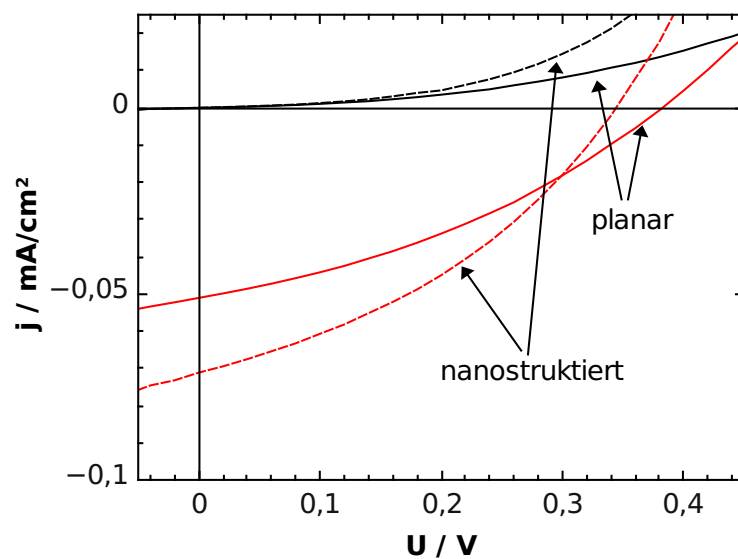


Abbildung 4.21: j-U-Kurven zu Hybridsolarzellen mit planarer Grenzfläche (durchgezogene Linie) und mit Nanostrukturen (gestrichelte Linie). Dunkelkurven sind schwarz und Kennlinien unter Beleuchtung sind rot.

riger war die Austrittsarbeit. Gezeigt wurden die Ergebnisse, die dem tatsächlichen Zustand der Oberflächen während der Präparation der Hybridsolarzellen am nächsten kommen. Die Austrittsarbeit bleibt hoch, wenn die Proben direkt nach der Präparation im Vakuum gelagert

## 4.2. Exzitonendissoziation und photoelektrische Charakterisierung der Hybridsolarzellen

werden. Die höchste gemessene Austrittsarbeit betrug 4,9 eV. Typisch sind jedoch Werte von 3,9–4,4 eV.

In Abbildung 4.21 sind die  $j$ - $U$ -Kurven der Hybridsolarzellen mit PLD-ZnO im beleuchteten und unbeleuchteten Fall zu sehen. Die dazugehörigen Zellparameter sind in Tabelle 4.1 angegeben. Der hauptsächlich limitierende Faktor für den Wirkungsgrad ist der Kurzschlussstrom. Sowohl für Zellen mit planarer als auch nanostrukturierter Grenzfläche liegen die Kurzschlussströme in derselben Größenordnung. Die Grenzfläche jedoch hat sich mit Einführung der Nanostrukturen um eine Größenordnung vergrößert.

In Hybridsolarzellen mit sol-gel ZnO als Überzug auf dem PLD-ZnO sind die Ergebnisse qualitativ wie quantitativ anders. Die  $j$ - $U$ -Kurven zu diesen Hybridsolarzellen im beleuchteten und unbeleuchteten Fall finden sich in Abbildung 4.22. Die Kurzschlussströme liegen eine Größenordnung höher als bei den Zellen mit reinem PLD-ZnO und unterscheiden sich

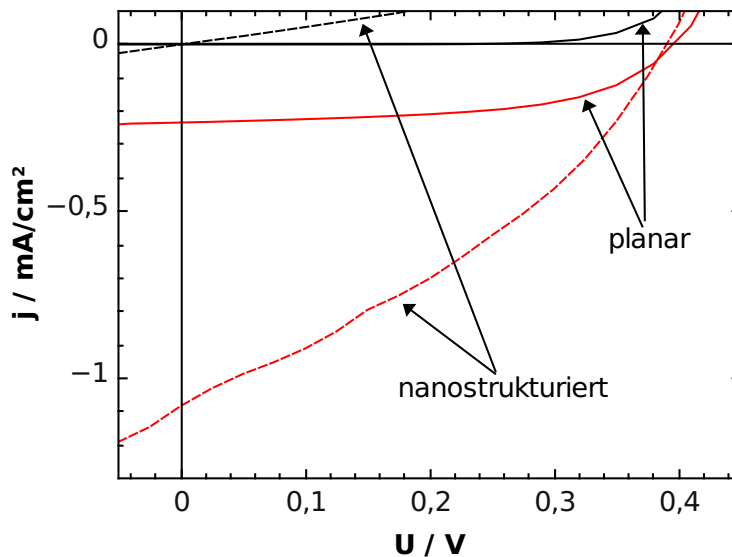


Abbildung 4.22:  $j$ - $U$ -Kurven zu Hybridsolarzellen mit planarer Grenzfläche (durchgezogene Linie) und mit Nanostrukturen (gestrichelte Linie) und einem dünnen Überzug aus sol-gel ZnO. Dunkelkurven sind schwarz und Kennlinien unter Beleuchtung sind rot.

Tabelle 4.1: Zellparameter der Hybridsolarzellen mit und ohne sol-gel-modifizierter Grenzfläche.

	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$U_{oc} / \text{mV}$	FF	$\eta / \%$
PLD / planar	0,05	380	0,35	0,007
PLD / nanostrukturiert	0,07	340	0,36	0,009
sol-gel / planar	0,23	390	0,54	0,05
sol-gel / nanostrukturiert	1,08	390	0,34	0,14

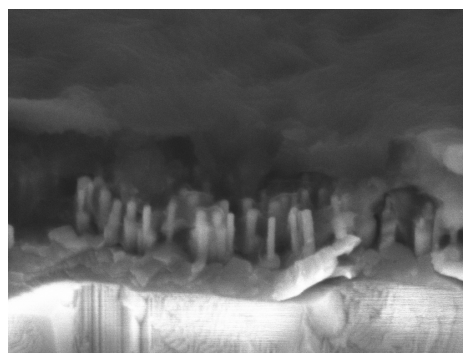


Abbildung 4.23: REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine Hybridsolarzelle nach der Beschichtung mit PCPDTBT.

um einen Faktor fünf zwischen Zellen mit planarer und nanostrukturierter Grenzfläche (siehe Tabelle 4.1). In allen Fällen liegen die Leerlaufspannungen zwischen 340 – 390 mV.

In Abbildung 4.23 ist die REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine Hybridsolarzelle nach der Beschichtung mit PCPDTBT zu sehen. Das PCPDTBT ist in die Zwischenräume der Nanostrukturen eingedrungen und oberhalb der Spitzen bildete sich eine geschlossene Schicht. Die niedrigen Kurzschlussströme können für PLD-ZnO also nur aus einer ineffizienten Exzitonendissoziation an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche resultieren. Die Effizienz der Exzitonendissoziation ist an einer nanostrukturierten Grenzfläche niedriger als an einer planaren Grenzfläche. Ein Überzug aus sol-gel ZnO ändert die Situation. Die Effizienz der Exzitonendissoziation ist höher als beim PLD-ZnO und unabhängig von der Morphologie der Grenzfläche, so dass die Nanostrukturen einen nennenswerten Einfluss auf den Kurzschlussstrom haben. Die Erhöhung der Kurzschlussstromdichte um einen Faktor fünf entspricht ungefähr der Vergrößerung der Oberfläche durch die Nanostrukturierung. Die durch die PES-Messungen implizierten Abhängigkeiten der Leerlaufspannung von Morphologie bei Hybridsolarzellen mit reinem PLD-ZnO wurden nicht beobachtet.

Es wurde gezeigt, dass die Wirkungsgrade der Hybridsolarzellen stark davon abhängen, ob PLD-ZnO oder sol-gel ZnO verwendet wird. Deshalb wird im Folgenden das PLD-ZnO mit sol-gel ZnO verglichen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den XPS-Kernlinien der beiden Zinkoxide. Ziel des Vergleichs ist es mögliche Ursachen für die unterschiedlichen Wirkungsgrade der Hybridsolarzellen zu finden, wie sie in diesem Abschnitt beschrieben wurden.

In Abbildung 4.24 sind die Zn 3s- und O 1s-Kernlinien von PLD-ZnO und sol-gel ZnO dargestellt. Die Zn 3s-Linien bestehen aus einer Komponente, während die O 1s-Linien ähnlich wie in Abschnitt 4.1.1 aus zwei Komponenten bestehen. Die Bindungsenergien der Zn 3s- und O 1s-Linien sind für planares ZnO nahezu identisch, während sie für nanostruk-

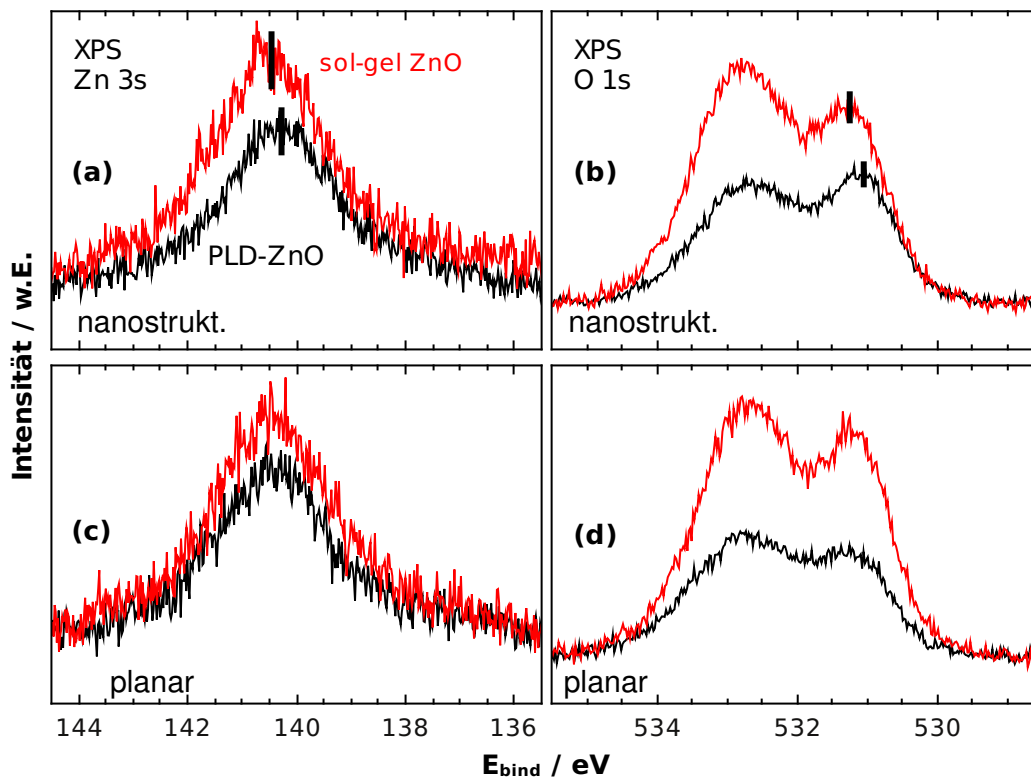


Abbildung 4.24: XPS-Messungen der O 1s- und Zn 3s-Kernniveaus von PLD-ZnO (schwarz) und mit einer dicken ( $\approx 100$  nm) Schicht sol-gel ZnO (rot) für ZnO-Nanostrukturen (a und b) und planares ZnO (c und d).

turiertes PLD-ZnO um  $\approx 0,2$  eV zu höheren Bindungsenergien verschoben sind, nachdem das sol-gel ZnO aufgebracht wurde. Interessanterweise entspricht dieser Wert ungefähr der Austrittsarbeitsänderung durch das Wachsen der Nanostrukturen wie in diesem Abschnitt in den Abbildungen 4.17 und 4.18 gezeigt wurde. Generell haben die Linien vom sol-gel ZnO eine höhere Intensität. Eine mögliche Erklärung wäre eine stärkere Verunreinigung der ZnO-Grenzflächen aus der PLD mit Kohlenstoff. In Abbildung 4.25(a) werden die C 1s-Kernlinien von ZnO-Nanostrukturen vor und nach der Rotationsbeschichtung mit sol-gel ZnO gezeigt. Das sol-gel ZnO zeigt die größere Intensität in der C 1s-Linie. Eine stärkere Verunreinigung der Oberfläche des PLD-ZnO mit Kohlenstoff kann die Kernlinien von ZnO aus der PLD und sol-gel ZnO nicht erklären, weil das PLD-ZnO dann eine höhere Intensität der C 1s-Linie aufweisen müsste. Das deutet auf eine andere chemische Zusammensetzung des sol-gel ZnO hin.

In Abbildung 4.25(b) sind die N 1s-Kernlinien dargestellt, die für das sol-gel ZnO eine niedrige Intensität der N 1s-Linie zeigt. An einer planaren Grenzfläche wurde die N 1s-Linie nicht beobachtet, möglicherweise war die Konzentration unter der Detektionsgrenze. Die Quelle für den Stickstoff ist der Lösungsmittelzusatz Aminoethanol. Mit den Da-

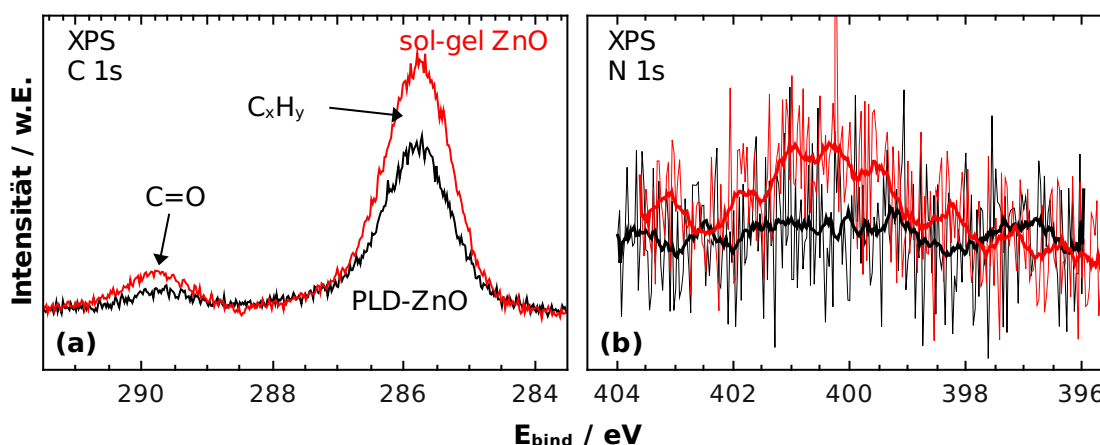


Abbildung 4.25: XPS-Messungen der C 1s- und N 1s-Linien von ZnO-Nanostrukturen aus der PLD mit (rot) und ohne (schwarz) einer zusätzlichen Schicht aus sol-gel ZnO. Für die N 1s-Linien ist je eine Mittelung der Kurve mit eingezeichnet.

ten aus Abbildung 4.25(b) lässt sich schließen, dass nur sehr wenig Aminoethanol auf der Oberfläche zurückgeblieben ist. Wahrscheinlich ist das Aminoethanol durch eine N-Zn-Komplexbindung an das sol-gel ZnO gebunden [63]. Dadurch ist die Oberfläche möglicherweise auf definierte Weise mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt.

Eine alternative Erklärung für die unterschiedlichen Intensitäten der Kernlinien von PLD-ZnO und sol-gel ZnO ist, dass die Elektronen im sol-gel ZnO eine größere mittlere freie Weglänge haben als im PLD-ZnO. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen (Abschnitt 2.4.1, Abbildung 2.6) ist eben nicht universell und hängt von der Dichte des Materials und der Bandlücke ab [100]. Die Unterschiede und Ursachen werden später in Abschnitt 5.2.3 diskutiert.

Ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Austrittsarbeit der untersuchten Zinkoxide. Die Austrittsarbeit von sol-gel ZnO stellt sich fast immer auf einen bestimmten Wert ein. In den hier durchgeführten Experimenten (siehe Abschnitt 4.2.1) betrug diese Austrittsarbeit 3,9–4,0 eV unabhängig davon, ob nur eine dünne ( $\approx 2$  nm) Schicht oder eine dicke ( $\approx 100$  nm) Schicht untersucht wurde. Die Austrittsarbeit von PLD-ZnO hängt dagegen von der Morphologie und der Lagerdauer an Luft ab. Sie liegt in den Experimenten dieser Arbeit im Bereich von 3,7–4,9 eV. Die Abnahme geschieht innerhalb von  $\approx 6$  h.

#### 4.2.2 Einfluss des Sauerstoffs auf die Exzitonendissoziation

Bedingt durch die hohen Wachstumstemperaturen während der Deposition in der PLD kann Sauerstoff in ZnO diffundieren [101–103]. Die niedrigen Wachstumstemperaturen während der Herstellung der sol-gel ZnO-Schichten lassen eine Diffusion nicht zu. In der PLD kön-

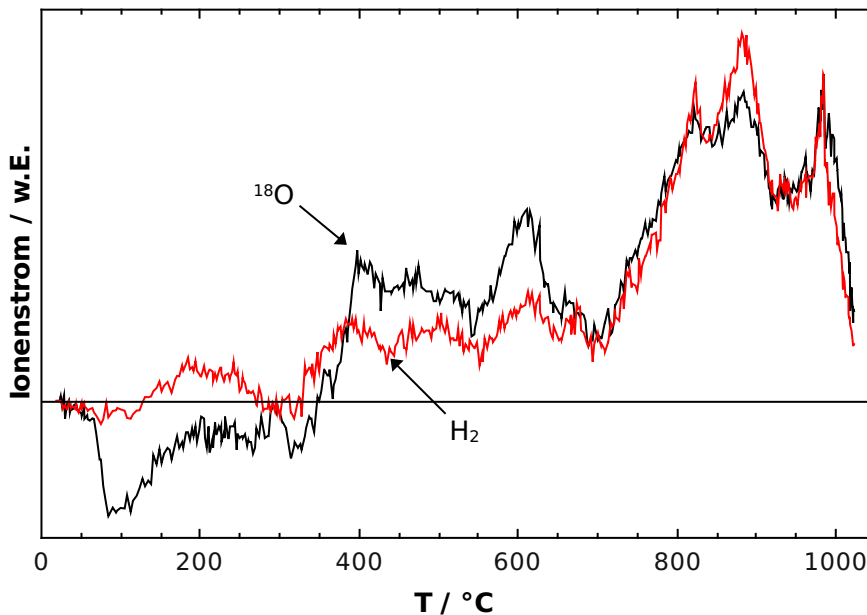


Abbildung 4.26: Dargestellt sind die Differenzspektren der Ionenströme für  $^{18}\text{O}$  (schwarz) und  $\text{H}_2$  (rot), bei denen die Daten von der geheizten Probe von der in  $^{18}\text{O}$  geheizten Probe subtrahiert wurden. Das Signal für  $^{18}\text{O}$  kann auch durch Wasser  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  hervorgerufen werden. Eingezeichnet im Diagramm ist ebenfalls die Nulllinie.

nen durch die Diffusion Sauerstoffvakanzten entstehen, die die Leitfähigkeit erhöhen [104] oder ggf. auch die Exzitonendissoziation beeinflussen. Deshalb wird in diesem Abschnitt untersucht, welchen Einfluss Sauerstoff an der Grenzfläche auf die Exzitonendissoziation hat.

Dazu wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt, die darauf abzielten den Sauerstoffgehalt an der Grenzfläche definiert einzustellen. Eine Änderung der Präparationschritte nach dem Wachstum der ZnO-Nanostrukturen bestand darin, im Gegensatz zu dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren erst abzukühlen und dann den Sauerstoff aus der PLD-Kammer abzulassen, damit Sauerstoff in das PLD-ZnO diffundieren konnte. Es wurden Effusionsmessungen an je einer in  $^{18}\text{O}$  geheizten und einer im Vakuum geheizten Probe mit ZnO-Nanostrukturen durchgeführt, um die Diffusion von Sauerstoff in ZnO zu bestätigen. Beide Proben wurden im selben Depositionsprozess hergestellt und bei 700 °C für 1 h geheizt. Um den Einfluss von  $^{18}\text{O}$  deutlich zu machen, sind ein Differenzspektrum aus dem Ionenstrom einer in  $^{18}\text{O}$  geheizten und einer im Vakuum geheizten Probe in Abbildung 4.26 dargestellt (schwarze Kurve). Da  $^{18}\text{O}$  dieselbe Masse wie  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  besitzt, ist es zweckmäßig dieses Differenzspektrum mit dem Differenzspektrum von  $\text{H}_2$  zu vergleichen (rote Kurve). Der nahezu identische Verlauf beider Kurven bei Temperaturen über 700 °C kann durch die Freisetzung von Wasser bei diesen Temperaturen erklärt werden. Für die niedrigeren Tempe-



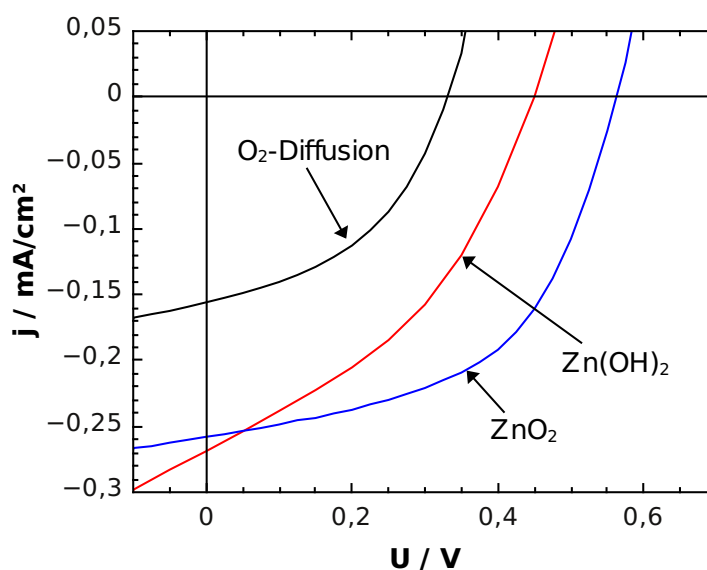


Abbildung 4.27: Gezeigt sind die  $j$ - $U$ -Kurven von Hybridsolarzellen unter Beleuchtung, die durch Sauerstoffdiffusion nach dem Wachstumsprozess (schwarz), eine elektrochemische Abscheidung von ZnO auf PLD-ZnO in einer alkalischen Lösung (rot) und eine durch Wasserstoffperoxid zwischenzeitlich erzeugte Zinkperoxidschicht (blau) mehr Sauerstoff an der Grenzfläche besitzen als unbehandelte PLD-Proben.

raturen ist der  $H_2$ -Ionenstrom auch verschieden von Null, jedoch ist das  $^{18}O$ -Signal größer. Bei kleinen Temperaturen um  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ist das Differenzspektrum negativ, das bedeutet, dass mehr Ionen der Masse  $18u$  ( $u$  ist die atomare Masseneinheit) die im Vakuum geheizte Probe verlassen als die in  $^{18}O$  geheizte Probe. Das ist wahrscheinlich zurückzuführen auf Oberflächenwasser. Zwischen  $375\text{ }^\circ\text{C}$  und  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ist das  $^{18}O$ -Signal der in  $^{18}O$  getemperten Probe größer als das der nur im Vakuum getemperten Probe (Differenzsignal ist positiv). Sauerstoff diffundiert also schon bei niedrigen Temperaturen von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in das ZnO. Die Diffusionskoeffizienten lassen sich z. B. aus den Daten von Haneda *et al.*, Tomlins *et al.* und Sabionia *et al.* [101–103] extrapolieren.

Zur weiteren Einstellung des Sauerstoffgehalts an der Grenzfläche wurden zum einen ZnO-Nanostrukturen in einer alkalischen  $ZnCl_2$ -Lösung elektrochemisch mit einer Schicht aus ZnO überzogen. Auf dem ZnO entstand aufgrund des hohen pH-Werts Zinkhydroxid an der Oberfläche. Zum anderen wurden ZnO-Nanostrukturen in eine Lösung aus Wasserstoffperoxid getaucht, wodurch an der Oberfläche Zinkperoxid entstand. Bei den letzten beiden Schritten musste das Zinkhydroxid bzw. das Zinkperoxid durch Heizen wieder in ZnO zurückkonvertiert werden. Die Zersetzungstemperatur für Zinkhydroxid liegt bei  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , während für Zinkperoxid die Zersetzungstemperatur größer als  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ist [105].

## 4.2. Exzitonendissoziation und photoelektrische Charakterisierung der Hybridsolarzellen

Tabelle 4.2: Zellparameter der Hybridsolarzellen mit Grenzflächenmodifikation, die zusätzlichen Sauerstoff an der Grenzfläche bereitstellt.

	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$U_{oc} / \text{mV}$	FF	$\eta / \%$
O <sub>2</sub> -Diffusion	0,16	330	0,42	0,023
Zn(OH) <sub>2</sub>	0,27	450	0,35	0,047
ZnO <sub>2</sub>	0,26	560	0,52	0,077

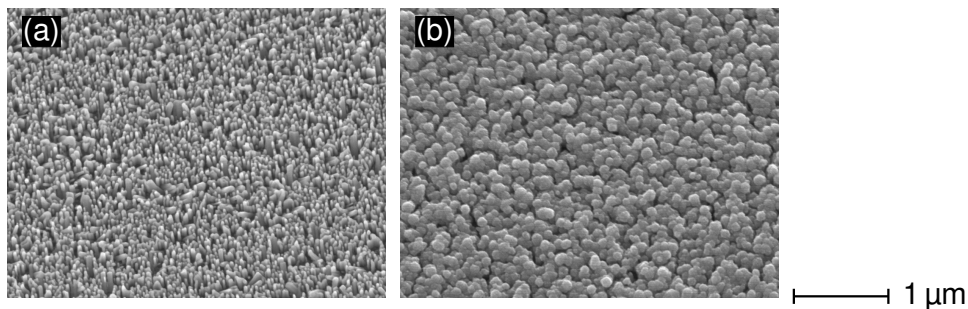


Abbildung 4.28: REM-Aufnahmen von ZnO-Nanostrukturen (a) vor und (b) nach dem Eintauchen in eine Wasserstoffperoxidlösung für 3 min. Durch die niedrigere Dichte des Wasserstoffperoxids und die anschließende Rückkonversion hat sich die Morphologie von ZnO-Nanostäbchen in eine raue Oberfläche gewandelt. Die kleinere Oberfläche in (b) lässt nur noch eine niedrigere Exzitonendiffusion zu, weshalb die Kurzschlussstromdichten dieser Solarzellen niedrig bleiben.

Die  $j$ - $U$ -Kurven für diese drei Modifikationen sind in Abbildung 4.27 und die dazugehörigen Hybridsolarzellenparameter in Tabelle 4.2 zu finden. Durch jedes angewendete Verfahren wurde der Wirkungsgrad der Hybridsolarzellen erhöht. Bei der Eindiffusion von Sauerstoff beruht das ausschließlich auf einer Erhöhung der Kurzschlussstromdichte, während bei den beiden anderen Verfahren auch die Leerlaufspannungen erhöht wurden. Bei der Verwendung von Zinkperoxid konnte der Wirkungsgrad der Hybridsolarzelle um den Faktor 8,5 im Vergleich zu unbehandeltem PLD-ZnO gesteigert werden.

Für diese Verfahren existiert eine optimale Zeitdauer, in der sie den Wirkungsgrad der Hybridsolarzellen verbessern können. So diffundiert der Sauerstoff in der PLD auch in die leitfähige Schicht und konvertiert das Zink(aluminium)oxid von einem transparenten leitfähigen Oxid in ein transparentes Oxid. Man würde ggf. sehr viele Exzitonen trennen können, die jedoch nicht mehr zu den Kontakten geleitet werden könnten, da die Schichtwiderstände zu hoch geworden sind. Für die Erzeugung von Zinkhydroxid und Zinkperoxid an der Oberfläche bestehen rein geometrisch bedingte Grenzen. So sind die Dichten von Zinkhydroxid und Zinkperoxid mit  $\rho(\text{Zn(OH)}_2) = 3,05 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\rho(\text{ZnO}_2) = 1,57 \text{ g cm}^{-3}$  niedriger als die Dichte von ZnO mit  $\rho(\text{ZnO}) = 5,61 \text{ g cm}^{-3}$ . Dadurch vergrößert sich das Volumen der ZnO-

Nanostrukturen bei einer Umwandlung bzw. Bedeckung der Nanostrukturen, wodurch der Raum zwischen den Nanostrukturen kleiner wird. Durch einen anschließenden Heizschritt werden sowohl das Zinkhydroxid als auch das Zinkperoxid wieder zu ZnO zurückkonvertiert, es ist jedoch nicht garantiert, dass dieselbe Morphologie wieder erreicht wird wie vor der Erzeugung. So besteht die Möglichkeit, dass der ganze Raum zwischen den Nanostrukturen mit Zinkhydroxid oder -peroxid gefüllt wird und so eine planare Schicht entsteht. Exemplarisch für Wasserstoffperoxid ist das in Abbildung 4.28 gezeigt. Hinzu kommt, dass beide Stoffe zwar schlecht wasserlöslich sind und sich aber dennoch in wässriger Lösung zersetzen. Gerade sehr dünne Nanostrukturen können sich dadurch auflösen, wodurch die Nanostrukturierung einer Schicht verloren geht.

### 4.2.3 PCBA an ZnO-Nanostrukturen

Die in den vorherigen Abschnitten erreichten Effizienzen der Hybridsolarzellen waren niedrig. Sie haben im Vergleich zu organischen Solarzellen mit einem PC<sub>70</sub>BM/PCPDTBT-Blend einen um eine Größenordnung zu niedrigen Wirkungsgrad [39, 40]. Eigene Messungen mit PC<sub>70</sub>BM/PCPDTBT-Blends bestätigten diese Ergebnisse (siehe Anhang A.2). Daraus lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen. Die Leitfähigkeit von ZnO:Al-Schicht und den ZnO-Nanostrukturen ist hoch genug, um die Funktion der Hybridsolarzellen zu gewährleisten. Die Exzitonendissoziation an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche ist jedoch zu ineffizient, um einen hohen Gesamtwirkungsgrad zu erreichen.

Zur Erhöhung der Exzitonendissoziationseffizienz war es nötig Grenzflächenmodifikationen vorzunehmen. Deshalb sollte in weitergehenden Experimenten der Effekt des PC<sub>70</sub>BM an der Grenzfläche nachgestellt werden, indem das ZnO mit einer Monolage aus PCBA überzogen wird [64]. In Abbildung 4.29 sind die j-U-Kurven für mit PCBA modifizierte Hybridsolarzellen zu sehen. Die dazugehörigen Zellparameter finden sich Tabelle 4.3. Die mit PCBA gefertigten Hybridsolarzellen wiesen nur eine unwesentlich höhere Effizienz auf als die Hybridsolarzellen ohne PCBA. Die Effizienz hat sich für beide Grenzflächenmorphologien verdoppelt. Ursächlich dafür ist die höhere Kurzschlussstromdichte. Die Kurzschlussstromdichte ist für die nanostrukturierte Grenzfläche größer als für die planare Grenzfläche, jedoch verhindern ein niedriger Füllfaktor und eine niedrigere Leerlaufspannung eine höhere Effizienz. Für die Probe mit einer PCBA-Konzentration von 0,5 mg ml<sup>-1</sup> kann es zur Abscheidung einer Multilage gekommen sein, die sich nachträglich mit dem PCPDTBT zu einem Blend verbunden hat.

Da die erreichten Wirkungsgrade nicht so hoch sind wie erwartet, muss das ZnO unter dem PCBA immer noch die Ladungstrennung beeinflussen. Um nun ZnO und PCBA voneinander zu entkoppeln, wurde das PEI verwendet. Das PEI übernimmt drei Aufgaben.

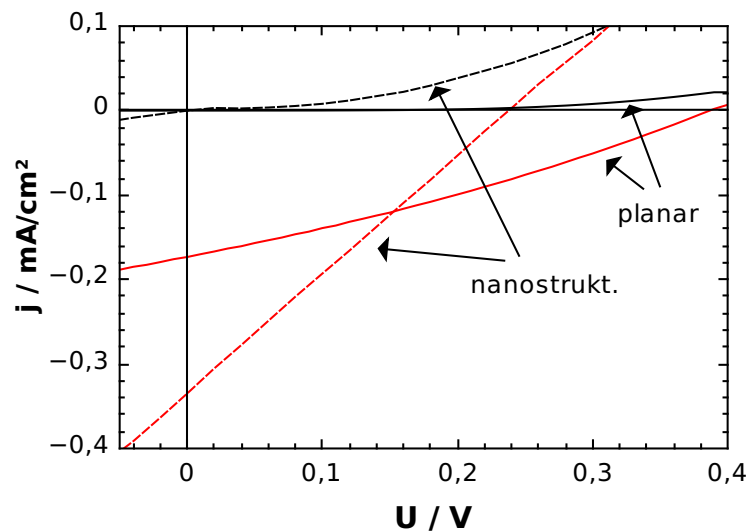


Abbildung 4.29:  $j$ - $U$ -Kurven von Hybridsolarzellen mit einer Grenzflächenmodifikation nur aus PCBA. Dunkelkurven sind schwarz und Kennlinien unter Beleuchtung sind rot.

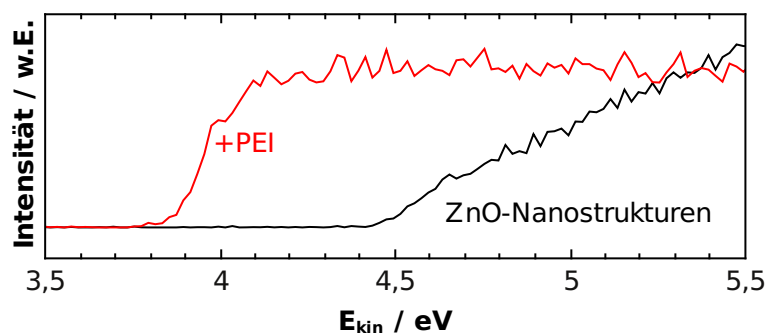


Abbildung 4.30: Gezeigt sind die Sekundärelektronengrenzen für ZnO-Nanostrukturen mit und ohne PEI.

Es trennt das PCBA vom ZnO, verringert die Austrittsarbeit vom ZnO [63] und erzeugt so einen Grenzflächendipol an der PEI/PCBA-Grenzfläche. Wurden die Messungen von Zhou *et al.* noch an planaren Schichten durchgeführt, so konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass das PEI die Austrittsarbeit auch von ZnO-Nanostrukturen senkt (siehe Abb. 4.30). Dafür wurden die ZnO-Nanostrukturen mit einer PEI-Lösung mit einer Konzentration von 0,04 wt. % betropft und anschließend bei 120 °C für 20 min an Luft geheizt. In dem gezeigten Beispiel sinkt die Austrittsarbeit von 4,4 eV für unbedeckte ZnO-Nanostrukturen um 0,6 eV auf 3,8 eV für mit PEI bedeckte ZnO-Nanostrukturen. Das PEI ist somit in der Lage die Austrittsarbeit des PLD-ZnO der des sol-gel ZnO anzugleichen oder noch weiter abzusenken.

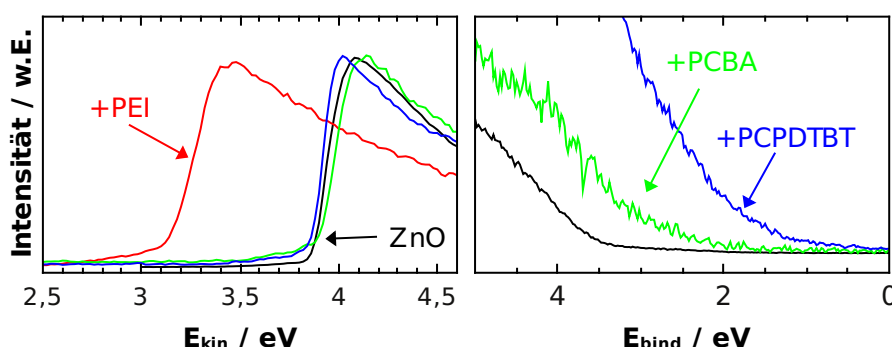


Abbildung 4.31: Sekundärelektronengrenzen und Valenzbandspektren von ZnO-Nanostrukturen, die sukzessive mit PEI, PCBA und PCPDTBT beschichtet wurden.

Zur weiteren Untersuchung der Energieniveauanpassung wurden zusätzlich PES-Experimente mit PEI und PCBA auf ZnO-Nanostrukturen durchgeführt. In Abbildung 4.31 sind die Ergebnisse zu den UPS-Messungen auf ZnO-Nanostrukturen, die nacheinander mit PEI, PCBA und PCPDTBT beschichtet wurden, zu sehen. Der nominal einzige Unterschied zu Hybridsolarzellen ist die dünnere PCPDTBT-Schicht, alle anderen Parameter wurden konstant gehalten.

Um eine möglichst realitätsnahe Messung der ZnO-Nanostrukturen zu erhalten, wurden diese vor der Messung noch 6 h an Luft gelagert. Durch eintretende Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen und Wassermolekülen der Umgebungsluft sinkt die Austrittsarbeit auf 3,85 eV. Es ist zu sehen, dass das PEI die Austrittsarbeit der ZnO-Nanostrukturen wieder um 0,6 eV senkt. Das PEI erzeugt einen Grenzflächendipol. Durch die anschließende Beschichtung mit PCBA entsteht an der Grenzfläche ein weiterer Grenzflächendipol von 0,7 eV, weil die Fermi-Energie am LUMO des PCBA festgeheftet wird (*pinning*). Die Pinningaustrittsarbeit von PCBA ist also 3,9 eV. Sie liegt nur knapp unter der Position des LUMO des PCBM, für das Literaturwerte von 3,7–4,0 eV angegeben werden [38, 106, 107]. Das Pinning ist vergleichbar mit den Ergebnissen Vaynzof *et al.* [64]. Zwischen PCPDTBT und PCBA besteht wie in allen anderen Fällen auch eine Vakuumniveauangleichung. Die HOMO-Niveaus von PCBA und PCPDTBT liegen bei 5,9 eV und 5,1 eV. Die gemessenen Werte sind für die HOMO-Niveaus niedriger als in der Literatur [38]. Die Ergebnisse wurden in einem Energieniveauschema zusammengefasst (siehe Abb. 4.32). Ähnlich wie beim Vergleich zwischen PLD-ZnO und sol-gel ZnO zeigt sich auch hier, dass keine mit PES zugängliche Messgröße wie etwa die Austrittsarbeit des ZnO und daraus resultierend der energetische Abstand zwischen Leitungsband des ZnO und LUMO des PCPDTBT die unterschiedlichen Effizienzen der Exzitonendissoziation erklären kann.

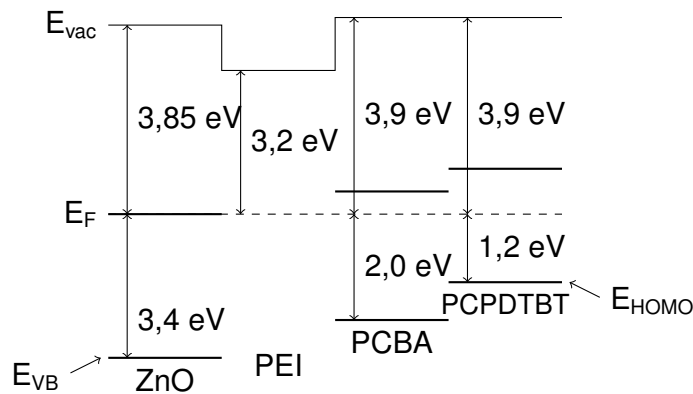


Abbildung 4.32: Das Energieniveauschema von ZnO-Nanostrukturen mit PEI, PCBA und PCPDTBT wurde generiert aus den Daten von Abbildung 4.31.  $E_{vac}$  bezeichnet die Lage des Vakuumniveaus und  $E_F$  die Position der Fermi-Energie.  $E_{VB}$  und  $E_{HOMO}$  bezeichnen die Positionen vom Valenzband des ZnO und HOMO des PCPDTBT.

Tatsächlich führte die Kombination aus PEI und PCBA in Hybridsolarzellen zu einer Erhöhung der Exzitonendissoziationseffizienz. Präpariert wurden Hybridsolarzellen, die nur mit PEI modifiziert wurden oder eine Modifikation aus PEI und PCBA an der Grenzfläche besaßen. In Abbildung 4.33 sind die j-U-Kurven für Hybridsolarzellen mit PEI/PCBA als Grenzflächenmodifikation dargestellt. Die dazugehörigen Zellparameter finden sich in Tabelle 4.3. PEI ist ein Isolator, der fast alle Ladungsträger blockiert. Hybridsolarzellen mit nur einer aufgetropften Schicht aus PEI 0,4 wt. % aus wässriger Lösung zeigen dann auch nur einen sehr niedrigen Kurzschlussstrom (siehe Inset in Abb. 4.33). Die Leerlaufspannung von 860 meV ist jedoch die höchste, die in diesen Hybridsolarzellen gemessen wurde. Die maximal mögliche Leerlaufspannung liegt gemäß Gleichung 2.54 ungefähr 0,5 eV unter der Differenz vom Leitungsband des Akzeptors und HOMO des Donators. Es gilt  $V_{oc}^{max} \approx 0,9$  V. Für die mit PEI modifizierten Hybridsolarzellen bedeutet das, dass es mit PCPDTBT die höchste Leerlaufspannung überhaupt ist, die mit PCPDTBT als aktiven Material erreicht werden kann. Die Effizienz dieser modifizierten Hybridsolarzelle ist mit 0,002 % aufgrund des niedrigen Kurzschlussstroms von  $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$  deutlich niedriger als im unmodifizierten Fall.

Um die Exzitonendissoziation an der Grenzfläche effizienter zu machen, wurden diese Grenzflächen dann mit einer Lösung PCBA betropft. Das PCBA hat bereits gezeigt, dass es an der Grenzfläche von sol-gel ZnO und P3HT die Exzitonendissoziation effizienter machen kann [64]. Dieses Verhalten sollte nun auf die Grenzfläche PLD-ZnO/PEI/PCBA/PCPDTBT angewendet werden. Tatsächlich erhöhten sich Kurzschlussströme auf  $0,29 \text{ mA cm}^{-2}$ , jedoch sanken die Leerlaufspannungen auf 530 mV. Im Vergleich zu den unbehandelten Proben

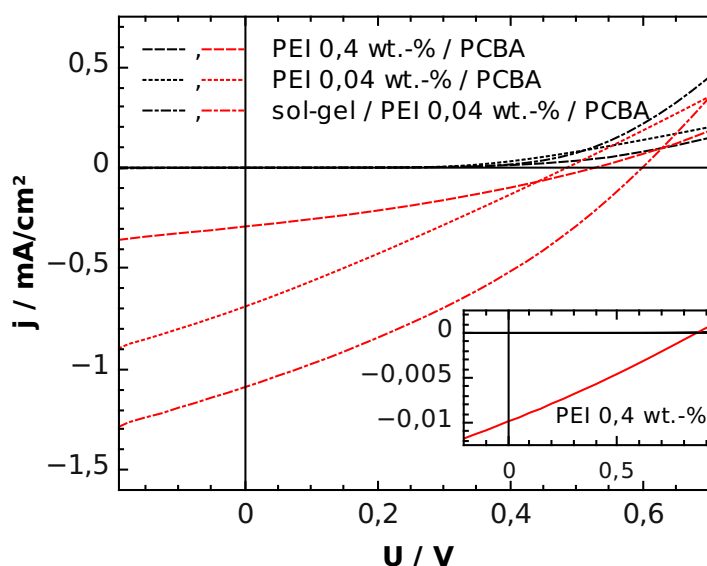


Abbildung 4.33: j-U-Kurven von Hybridsolarzellen mit einer Grenzflächenmodifikation bestehend aus PEI und ggf. PCBA und Nanostrukturen als Oberflächenmorphologie des ZnO. Dunkelkurven sind schwarz und Kennlinien unter Beleuchtung sind rot. Das Inset zeigt die Kennlinie für die Grenzflächenmodifikation mit 0,4 wt. % PEI.

Tabelle 4.3: Zellparameter der Hybridsolarzellen mit ZnO/PCBA und ZnO/PEI/PCBA als Grenzflächenmodifikation. Sofern nicht weiter angegeben wurden ZnO-Nanostrukturen verwendet.

	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$U_{oc} / \text{mV}$	FF	$\eta / \%$
PCBA 0,1 mg/ml (planar)	0,17	390	0,30	0,02
PCBA 0,1 mg/ml (nanos.)	0,33	240	0,24	0,02
PEI 0,4 wt. %	0,01	860	0,27	0,002
PEI 0,4 wt. % / PCBA 0,5 mg/ml	0,29	530	0,30	0,05
PEI 0,04 wt. % / PCBA 0,5 mg/ml	0,79	480	0,27	0,11
sol-gel / PEI 0,04 wt. % / PCBA 0,5 mg/ml	1,09	600	0,32	0,21

sind Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Effizienz besser. Sie erreichten jedoch nicht die Effizienzen der mit sol-gel ZnO beschichteten Proben. Deshalb wurde die Dicke der PEI-Schicht reduziert, indem die PEI-Konzentration um den Faktor 10 gesenkt wurde. Dadurch erhöhten sich die Werte für den Kurzschlussstrom auf  $0,79 \text{ mA cm}^{-2}$  und die Effizienz 0,11 %. Die Effizienz war jedoch niedriger als für den Fall einer Beschichtung mit sol-gel ZnO. Deshalb wurde die Beschichtung mit sol-gel ZnO und die Verwendung von PEI/PCBA kombiniert. Die maximal erreichte Effizienz beträgt damit 0,21 % (siehe Abb. 4.33 und Tabelle 4.3) und ist die höchste, die im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde.

### 4.2.4 Einfluss des Aminoethanols auf die Exzitonendissoziation

Die Hybridsolarzellen mit einem Überzug aus sol-gel ZnO wiesen die höchsten Effizienzen auf. Ein Bestandteil der sol-gel Lösung ist das Aminoethanol. Zur sol-gel Lösung wird das Aminoethanol hinzugefügt, um den pH-Wert der Lösung zu erhöhen [65]. Dadurch konnte sich gelöstes Zinkhydroxid bilden. Zusätzlich konnte durch XPS gezeigt werden, dass auch nach der Prozessierung Aminoethanol auf der Oberfläche des sol-gel ZnO verbleibt (siehe Abschnitt 4.2.1). Zum einen wurde deshalb eine Probe in eine alkalische Lösung und zum anderen eine Probe in eine Ethanol/Aminoethanol-Lösung eingelegt, wobei das Ethanol verdunsten konnte. Die j-U-Kurven finden sich in Abbildung 4.34 und die dazugehörigen Parameter der Kurven in Tabelle 4.4.

Durch das Einlegen in eine alkalische Lösung ( $\text{ZnCl}_2$ -Lsg.) wird prinzipiell eine Zinkhydroxidschicht erzeugt. Jedoch steigt dadurch der pH-Wert der Lösung in den alkalischen Be-

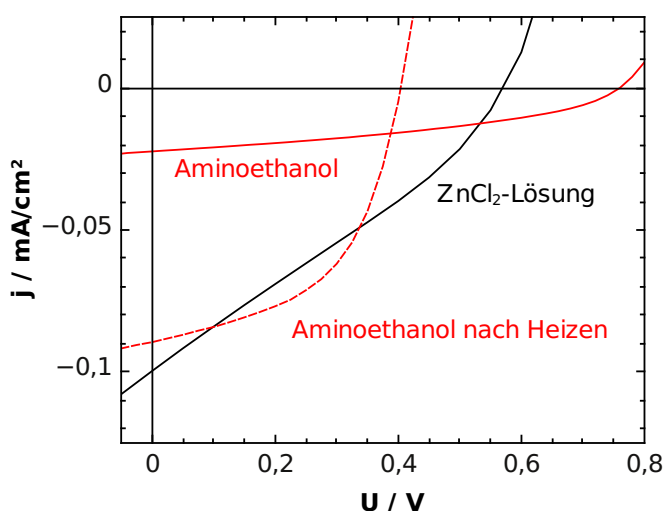


Abbildung 4.34: j-U-Kennlinien von Hybridsolarzellen, die durch verschiedene Methoden eine stark alkalische Lösung an ihrer Oberfläche hatten. Die Oberfläche des ZnO war nanostrukturiert.



reich, wodurch lösliches Zinkhydroxid entsteht [108]. Im Gegensatz zu der Hybridsolarzelle aus Abschnitt 4.2.2 wurde jedoch elektrochemisch kein zusätzliches ZnO abgeschieden. Die Leerlaufspannung ist höher als im Fall, in dem elektrochemisch ZnO abgeschieden wurde (560 mV im Vergleich zu 450 mV). Für den Kurzschlussstrom ist das nicht der Fall, so dass das Einlegen von PLD-ZnO in  $\text{ZnCl}_2$  keine Verbesserung im Vergleich zur elektrochemischen Abscheidung bringt.

Zusätzlich wurde untersucht, welchen Einfluss Aminoethanol an der Grenzfläche auf die Hybridsolarzellen hat. Es ist Bestandteil der sol-gel ZnO-Lösung und in sehr kleinen Mengen kann man es noch auf der Oberfläche im XPS nachweisen (siehe Abschnitt 4.2.1). Es zeigte sich, dass das Aminoethanol die Leerlaufspannung verdoppeln kann im Vergleich zum unbehandelten Fall von reinem PLD-ZnO (760 mV im Vergleich zu 340 mV). Der Kurzschlussstrom ist mit  $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$  sehr niedrig. Nachdem die Hybridsolarzelle präpariert und vermessen wurde, wurde sie ein weiteres Mal für 1 h geheizt. Daraus ergab sich eine weitere Steigerung der Effizienz auf 0,019 %, obwohl die Leerlaufspannung auf 400 mV gesunken ist. Der Füllfaktor von 0,49 war einer der höchsten während der gesamten Arbeit.

Das Aminoethanol hat einen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Hybridsolarzellen. Dieser ist jedoch niedriger als der des Sauerstoffs (siehe Abschnitt 4.2.2). In Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit kann auch eine Korrelation zwischen beiden Effekten entstehen. Das Aminoethanol induziert einen hohen pH-Wert an der Grenzfläche, lässt somit Zinkhydroxid entstehen, dessen Sauerstoff die Exzitonendissoziation verbessert.

Die Hybridsolarzellen im Rahmen dieser Arbeit bestehen aus einer ZnO-Schicht, ZnO-Nanostrukturen und PCPDTBT. Es besteht ein klarer Zusammenhang zwischen der Polarität der ZnO-Schicht und der Morphologie der ZnO-Nanostrukturen. Auf einer Zn-terminierten Schicht wachsen ZnO-Nanowände, während auf einer O-terminierten Schicht Nanostäbchen entstehen. Die Polarität der ZnO-Nanostrukturen ist immer Zn-polar. Die ZnO-Nanostäbchen wurden ebenso wie sol-gel ZnO in Hybridsolarzellen verwendet. Die Hybridsolarzellen weisen niedrige Effizienzen auf, wobei die Wirkungsgrade von dem verwendeten ZnO abhängen. Erstaunlicherweise führt das deutlich kristallinere PLD-ZnO zu niedrigen Effizienzen, während Hybridsolarzellen mit amorphem sol-gel ZnO höhere Effizienzen aufweisen.

Tabelle 4.4: Zellparameter der Hybridsolarzellen mit einer Grenzfläche, die in eine alkalische Lösung eingelegt waren oder Aminoethanol an ihrer Oberfläche hatten.

	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$U_{oc} / \text{mV}$	FF	$\eta / \%$
in $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. eingelegt	0,10	560	0,28	0,017
Aminoethanol	0,02	760	0,39	0,007
Aminoethanol nach Heizen	0,09	400	0,49	0,019

#### 4.2. Exzitonendissoziation und photoelektrische Charakterisierung der Hybridsolarzellen

Ursache ist ein Mangel an Sauerstoff an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche und Verunreinigungen durch Lösungsmittelbestandteile wie Aminoethanol. Die höchste erreichte Effizienz im Rahmen dieser Arbeit ist 0,21 %.

## 5 Diskussion

Mit der gepulsten Laserdeposition ist es möglich verschiedene Morphologien der ZnO-Nanostrukturen zu erzeugen. Die Morphologie ist dabei abhängig von der Polarität der ZnO-Schicht unter den ZnO-Nanostrukturen. So wachsen auf einer O-terminierten Schicht ZnO-Nanosäulen, während auf einer Zn-terminierten Schicht ZnO-Nanowände wachsen. Daher wird in Abschnitt 5.1 ein Wachstumsmodell für die ZnO-Nanostrukturen entwickelt.

Die ZnO-Nanostrukturen wurden dazu verwendet, um Hybridsolarzellen herzustellen. Die Wirkungsgrade der Hybridsolarzellen waren jedoch niedrig. Sie waren unter anderem vom verwendeten ZnO abhängig. Hybridsolarzellen mit sol-gel ZnO hatten höhere Kurzschlussstromdichten als mit PLD-ZnO und somit auch höhere Wirkungsgrade. Basierend auf dem Vier-Schritt-Modell aus Abschnitt 2.5, das die Funktion einer Hybridsolarzelle anhand von Absorption, Exzitonendiffusion, Exzitonendissoziation und dem Ladungstransport erklärt, werden in Abschnitt 5.2 mögliche Erklärungen für die niedrigen Effizienzen der Hybridsolarzellen diskutiert.

### 5.1 Wachstumsmodell für ZnO-Nanostrukturen

Für Hybridsolarzellen müssen die ZnO-Nanostrukturen bestimmte Voraussetzungen erfüllen hinsichtlich ihrer Dichte, ihrer Länge und ihres Durchmessers. Die Eigenschaften sind bestimmt durch die Wachstumsparameter Sauerstoffpartialdruck, Temperatur, Laserleistung und Depositionsdruck. Zusätzlich hat auch die Polarität der ZnO-Schicht unter den ZnO-Nanostrukturen einen Einfluss auf die Morphologie.

#### 5.1.1 Modell für die Polarität planarer Schichten

Die Polarität einer ZnO-Schicht kann durch Dotierung, Depositionsrate und Wachstumstemperatur gezielt eingestellt werden. Es muss folglich ein Wachstumsmodell gefunden werden, das die unterschiedlichen Polaritäten erklären kann.

Allgemein kann die Polarität von ZnO-Schichten durch die Wahl des Substrats beeinflusst werden. Auf der Mehrheit der Substrate wächst das ZnO entlang der c-Achse und ist

somit O- oder Zn-polar. Einzelne Ausnahmen bestehen und sorgen zum Beispiel bei der Verwendung von r-Saphir als Substrat dafür, dass ZnO unpolar entlang der a-Achse wächst [109]. Typischerweise wächst ZnO jedoch polar, wie z. B. auf Si(100) [110], Si(111), Glas [111]. Auf c-Saphir oder  $\text{SiO}_x$  wächst das ZnO meistens O-polar [73]. Die Polarität planarer Schichten kann bei verschiedenen Wachstumsmethoden (z.B. MBE, CVD oder PLD) gezielt eingestellt werden durch Pufferschichten aus MgO [86], AlN [84, 112], CrN oder CrO [113]. Als Ursache für den Polaritätswechsel wird immer eine besondere atomare Struktur an der Grenzfläche angegeben [84, 112, 113], so dass selektiv nur Zn- oder nur O-Atome gebunden werden. Im Falle des MgO wird dazu eine veränderte Oberflächenkonfiguration durch den Wechsel der Kristallstruktur vom Wurtzit- zum Steinsalzgitter angegeben [86]. Die Polaritätswechsel können dann auch die Epitaxie in der Basisebene ändern [87]. Alternativ kann auch durch eine Dotierung mit Aluminium, Gallium, Indium oder Phosphor [72, 73, 81] eine Änderung der Polarität herbeigeführt werden. Als letzter Mechanismus wird von Adachi *et al.* [72] eine verringerte Desorption wenigstens der Zn-Atome genannt. Die Polarität hängt dabei vom Substrat (und seiner Rauigkeit), der Depositionsmethode und der Dotierung der ZnO-Schicht ab [73].

Der in dieser Arbeit verwendete c-orientierte Saphir wurde ohne weitere Präparationsschritte verwendet. Der Saphirkristall besitzt eine niedrige Oberflächenrauigkeit (rms-Rauigkeit laut Hersteller:  $<0,3 \text{ nm}$ ) ähnlich zu den Substraten von Yoshimoto *et al.* [114], ist O-terminiert, besitzt Hydroxylgruppen an der Oberfläche und ist teilweise mit adsorbiertem Wasser bedeckt [115, 116]. Nach Fernandez *et al.* besteht die stabilste Konfiguration mit einer Bindungsenergie von  $1,53 \text{ eV}$  aus einer Hydroxylgruppe auf einem Al-Atom und einem Wasserstoffatom auf dem nächsten Sauerstoffatom [117]. Durch die hohen Wachstumstemperaturen ist jedoch während des Wachstums kein Wasser mehr auf der Oberfläche [118]. Die Bindungsenergie einer Al-O-Bindung beträgt  $5,3 \text{ eV}$  [105], die einer Zn-O-Bindung beträgt  $2,8 \text{ eV}$  [87] und ist damit deutlich höher als eine O-O-Einfachbindung mit  $2,2 \text{ eV}$  Bindungsenergie [105]. Die Saphiroberfläche ermöglicht sowohl Bindungen mit den Al- als auch den O-Atomen des Saphirs. Schematisch sind diese Bindungen in Abbildung 5.1 dargestellt. Es sind zwei Grenzflächenstrukturen nämlich O-Zn=O-Al mit einer O-Terminierung (Abb. 5.1(a)) und Zn-O=Al-O mit einer Zn-Terminierung (Abb. 5.1(b)) möglich. Rein von den Bindungsenergien her betrachtet, müsste undotiertes ZnO immer Zn-terminiert wachsen, weil die Al-O-Bindung die höchste Bindungsenergie besitzt. Tatsächlich ist reines ZnO auf dem gelieferten Saphir jedoch O-terminiert. Das System gewinnt zusätzliche Energie aus einer geringeren Gitterfehlانpassung für die O-terminierte Seite (18,3 %) im Vergleich zur Zn-terminierten Seite (31,8 %) [23, 87]. Das geht einher mit einer anderen Ausrichtung der ZnO- und Saphir-Basisebenen. Ohkubo *et al.* [87] konnten allerdings zeigen, dass bei einem atomar flachen Saphirkristall die Zn-Terminierung bei niedrigen Temperaturen entsteht. Die

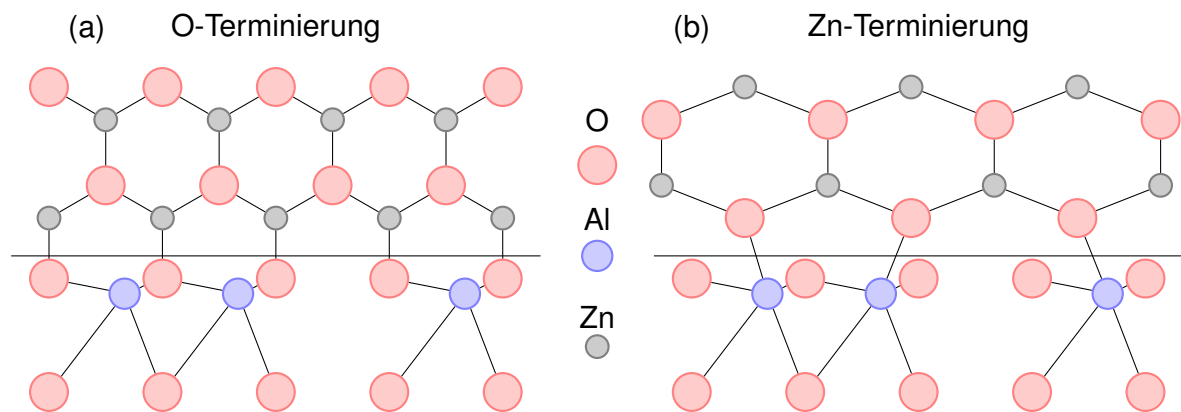


Abbildung 5.1: Schematische Darstellungen über die verschiedenen Bindungen, die zu den unterschiedlichen Terminierungen der polaren ZnO-Oberflächen führen. Die tatsächliche Struktur der Grenzfläche müsste jedoch auch die Gitterfehlpassungen berücksichtigen.

atomar flachen Saphirkristalle wurden durch mehrere Heizschritte bis 1000 °C erzeugt [87]. Es ist möglich, dass durch diese Heizschritte auch eine Al-Terminierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entstanden ist [115, 119, 120]. In diesem speziellen Fall wächst eine Zn-terminierte Schicht, die erst bei hohen Temperaturen ( $\approx 800$  °C) wieder O-terminiert wird. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten könnten die Desorption von Zn-Atomen sein [72], ein ursprünglich bevorzugtes Anlagern an Oberflächenkorruptionen oder ein Einfluss des lokalen Oberflächendipols des Saphirs aufgrund seiner Kristallstruktur.

Der PLD-Prozess ist zeitabhängig. Mit Beginn des Depositionsprozesses erreichen nun immer wieder Zn-, O- und Al-Atome das Substrat, diffundieren dort auf der Oberfläche und werden entweder in das entstehende Kristallgitter der Schicht eingebaut oder desorbieren wieder. Einzelne Atome oder Atome in Monolagen werden noch nicht ihre Endpositionen eingenommen haben, so dass die Annahme einer sehr dünnen Schicht gerechtfertigt erscheint, die sich durch unterschiedliche Bindungswinkel und -längen im Vergleich zu Volumen des ZnO-Kristalls auszeichnet. Das ZnO muss an der Oberfläche ohnehin eine Oberflächenladung erzeugen, um den Dipol, der durch die Polarität der Wurtzit-Struktur entsteht, zu kompensieren. Durch Oberflächenkorruptionen und -rekonstruktionen [121] ist diese Schicht in lateraler Richtung amorph. Letzteres erklärt die PDS-Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.4, da durch den Abtrag dieser Schicht ja auch die Defekte an der Oberfläche verringert werden.

Zu Beginn des Schichtwachstums bildet sich direkt an der Grenzfläche zwischen poliertem Saphir und ZnO also eine Schicht unregelmäßig angeordneter Zn- und O-Atome. Die Atome dieser Schicht werden sich dann durch die kinetische Energie nachfolgender sich an-

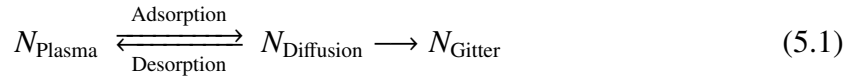
lagernder Atome oder durch Oberflächendiffusion in ihre endgültige Position begeben. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Saphir hat vielleicht lokal einzelne Dipole aber keinen homogenen Flächendipol wie der atomar flache Saphir. Aus thermodynamischer Sicht ist dann die O-Terminierung die energetisch günstigere Variante. Bei atomar flachen Saphirkristallen als Substrat wie bei Ohkubo *et al.* [87] entsteht jedoch ein homogener Oberflächendipol der mit dem entstehenden ZnO wechselwirkt und die Terminierung von der O- auf die Zn-Terminierung wechseln lässt. Bei niedrigen Wachstumsraten oder hohen Temperaturen kann jedoch auch auf solchem Saphir eine O-Terminierung erzeugt werden [87], weil dann die Atome an der Grenzfläche anscheinend die Wirkung des Oberflächendipols kompensieren, indem sie eine Oberflächenkorugationen induzieren oder sich spezifische Bindungen ausbilden, die zur O-Terminierung führen.

Bei einer Al-Dotierung von ZnO ändert sich die Situation. Wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt, lassen die Al-Atome die Polarität bei hohen Temperaturen und einer hohen Aluminiumdotierung von mehr als 0,3 at. % unabhängig von der Depositionsrate von der O- zur Zn-Terminierung wechseln. Bei Temperaturen von weniger als 475 °C (siehe Abschnitt 4.1.1) hängt die Polarität ganz entscheidend von der Depositionsrate ab. Eine Wachstumsrate größer als 0,5 nm s<sup>-1</sup> führt zu einer O-Terminierung, eine niedrigere zu einer Zn-Terminierung. Es müssen folglich zwei unterschiedliche Ursachen für den Polaritätswechsel gefunden werden. Warum kann das Aluminium die Polarität bei hohen Temperaturen ändern und warum dieser Prozess bei niedrigen Temperaturen und hohen Depositionsraten unterdrückt werden kann.

Für das Wachstumsregime bei hohen Temperaturen findet sich eine Erklärung in der Literatur. Adachi *et al.* [72] geben als Ursache für den Wechsel der Polarität bei hoher Al-Dotierung an, dass aufgrund des hohen Dampfdrucks von Zink die Zn-Atome häufiger desorbieren als die Al-Atome. Diese können sich auf der Oberfläche anlagern und dann zuerst O-Atome aus dem Plasma binden, wodurch die Annahme gerechtfertigt wird, dass erst die Terminierung des Substrats geändert wird und dann die der Schicht wechselt. Weil bei der hohen Dotierung mit bis zu 2 at. % nur ein Al-Atom auf  $\approx 50$  ZnO-Moleküle kommt, ist diese Annahme nur gerechtfertigt, wenn tatsächlich viele Zn-Atome desorbieren.

Bei niedrigen Temperaturen von weniger als 475 °C (siehe Abschnitt 4.1.1) ist die Situation eine andere. Die Diffusionszeiten, -längen und Desorptionsraten nehmen ab. Das selbst wäre noch kein Unterschied zum vorherigen Wachstumsmodell und vernachlässigt vor allem völlig den Einfluss der Depositionsrate. Nur bei hoher Depositionsrate bzw. hohem Depositionsdruck entsteht bei einer Al-Dotierung des Targets eine O-terminierte Schicht. Dazu müssen sich die Zn-Atome noch vor Al-Atome auf dem Saphir abgelagert haben. Das lässt

sich einfach unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes erklären.



Das Gleichgewicht zwischen diffundierenden (Zn-)Atomen  $N_{\text{Diffusion}}$  auf der Oberfläche und Atomen in der Plasmawolke  $N_{\text{Plasma}}$  verschiebt sich durch eine höhere Depositionsrate bzw. einen höheren Depositionsdruck in Richtung der diffundierenden Atome auf der Oberfläche, die dann ins Gitter eingebaut werden. Im Vergleich zu hohen Temperaturen oder niedrigen Depositionsraten desorbieren wesentlich weniger Zn-Atome und binden stattdessen an die Oberfläche. So können sich auch die Zn-Atome auf dem Substrat ablagern, so dass eine O-Terminierung des ZnO entsteht, noch bevor sich die Terminierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ändern kann. Bei Temperaturen von mehr als 475 °C reichte der Depositionsdruck nicht mehr aus, um eine O-Terminierung zu erhalten.

Nachdem die Polarität der Schicht festgelegt wurde, wächst die Schicht homoepitaktisch weiter. Bei einem Wechsel vom Al-dotierten zum undotierten ZnO wird die epitaktische Beziehung der ZnO:Al-Schicht in der ZnO-Schicht fortgesetzt, wie es in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Die ersten Oberflächenrauigkeiten, die zu einer unregelmäßig geformten Oberfläche führen (wie in Abb. 4.10.a), bilden den Ausgangspunkt für das Nanostrukturwachstum.

### 5.1.2 Wachstum der Nanostrukturen

Man unterscheidet drei Wachstumsarten bei der Beschreibung einer wachsenden Schicht. Es gibt das (a) Frank-van-der-Merwe-Wachstum, das (b) Stranski-Krastanow-Wachstum und das (c) Volmer-Weber-Wachstum. Welcher Wachstumsmodus sich einstellt ist abhängig von der Oberflächenenergie des Substrats  $\gamma_S$ , der Oberflächenenergie des Wachstumskeims  $\gamma_K$  und der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Keim  $\gamma_{SK}$ . Wenn die Oberflächenenergie des Substrats größer ist als die Summe aus Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Wachstumskeim und der Oberflächenenergie des Wachstumskeims

$$\gamma_S > \gamma_{SK} + \gamma_K \quad , \quad (5.2)$$

dann kommt es zum Frank-van-der-Merwe-Wachstum. Dieses ist in Abbildung 5.2(a) schematisch dargestellt. Charakteristisch für dieses Wachstum ist das planare Schichtwachstum ohne Oberflächenkorrugation. Wenn gilt, dass

$$\gamma_S < \gamma_{SK} + \gamma_K \quad (5.3)$$

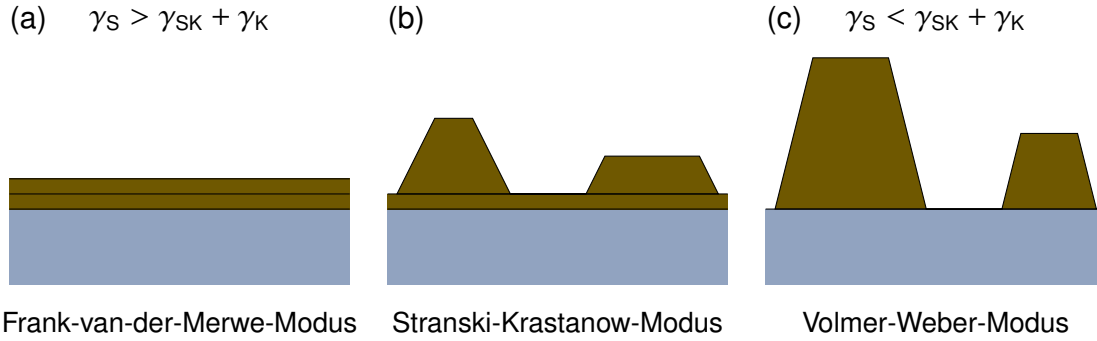


Abbildung 5.2: Schematische Darstellungen der Wachstumsmodi vom (a) Frank-van-der-Merwe-Typ, dem (b) Stranski-Krastanow-Wachstum und dem (c) Volmer-Weber-Typ.

ist, dann kommt es zum Volmer-Weber-Wachstum, das das Inselwachstum direkt auf dem Substrat beschreibt. Das Wachstum vom Stranski-Krastanow-Typ liegt zwischen diesen beiden Extremen. Beim Stranski-Krastanow-Wachstum bildet sich erst eine planare Benetzungsschicht auf dem Substrat und anschließend wird das Wachstum in Form von Inseln in der Höhe fortgesetzt. Die letzten beiden Wachstumsmodi sind in Abbildung 5.2(b–c) schematisch dargestellt. Nanostrukturen wachsen in einem kolumnaren Wachstumsmodus, der sich nicht auf diese drei Modelle zurückführen lässt. Wenn man das Wachstum der planaren Schichten noch als Stranski-Krastanow-Wachstum bezeichnen kann mit einer mehrere Nanometer dicken Benetzungsschicht, so muss dennoch die mikroskopische Ursache dafür gefunden werden, warum Nanostrukturen entstehen.

Der Unterschied im Wachstumsprozess zwischen Schichtwachstum und Nanostrukturwachstum ist der Hintergrunddruck. Durch den erhöhten Sauerstoffpartialdruck ändern sich die Oberflächenenergien, so dass sich der Wachstumsmodus ändern kann. Im Folgenden sollen jedoch die Wechselwirkungen der Atome mit dem Prozessgas und den ZnO-Oberflächen im Vordergrund stehen. Durch den höheren Sauerstoffpartialdruck ( $\approx 1$  mbar) können die Zn- und O-Atome aus dem Target mit der Sauerstoffatmosphäre in der PLD Stöße durchführen und so eine Teil ihrer Energie an ihre Stoßpartner abgeben. Die Maxwell'sche mittlere freie Weglänge  $\lambda$  ist [14]

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi R^2 \cdot \rho} \quad , \quad (5.4)$$

wobei  $\pi R^2$  der Stoßquerschnitt der stoßenden Teilchen und  $\rho$  die Dichte des Sauerstoffgases in der PLD sind.  $R$  lässt sich wiederum aus den Radien der stoßenden Teilchen berechnen  $R^2 = r_1^2 + r_2^2$ . Die Moleküle werden dazu als Näherung als Kugeln betrachtet, um ihnen einen Radius zuzuordnen. Für Sauerstoffmoleküle ist das das  $\sqrt{2}$ -fache des Atomradius. Die



Dichte  $\rho$  lässt sich mithilfe der idealen Gastheorie ausrechnen [14]

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \approx \frac{1 \text{ mbar}}{k_B 700^\circ\text{C}} = 7,443 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3} \quad . \quad (5.5)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Für die Atomradien zur Bestimmung von  $R$  werden die Werte von Cordero *et al.* benutzt [122]. Die sich daraus ergebenden mittleren freien Weglängen finden sich in Tabelle 5.1. Da der Laser nur das Target aufheizen kann, fliegen die Teilchen aus dem Target nach dem Laserschuss mit einer kinetischen Energie los, die einer Temperatur größer als der Verdampfungstemperatur von ZnO ( $\approx 2360^\circ\text{C}$ ) entspricht. Das Substrat ist 3,5 cm vom Target entfernt und gemäß der mittleren freien Weglängen aus Tabelle 5.1 haben die Teilchen auf der direkten Flugstrecke zum Substrat 5 bis 20 Stöße mit den Sauerstoffmolekülen aus der Hintergrundatmosphäre. Da es sich nicht nur um zentrale Stöße handelt, werden die Teilchen vom Target auch zur Seite gestreut und von der Seite wieder eingestreut. Nach dem elastischen Stoß der Teilchen mit einem Sauerstoffmolekül hat das Sauerstoffmolekül einen Teil der kinetischen Energie erhalten. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle ist

$$u_{\text{O}_2} = \frac{(m_{\text{O}_2} - m) \cdot v_{\text{O}_2} + 2mv}{m_{\text{O}_2} + m} \quad . \quad (5.6)$$

Dabei sind  $m_{\text{O}_2}$  und  $v_{\text{O}_2}$  die Masse und die Geschwindigkeit des Sauerstoffmoleküls vor dem Stoß, während  $m$ ,  $v$  dasselbe für das stoßende Teilchen sind.  $u_{\text{O}_2}$  bezeichnet die Geschwindigkeit des Sauerstoffmoleküls nach dem Stoß. Nach einer Transformation ins Ruhesystem

Tabelle 5.1: Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  für einzelne Atome und Atomcluster bei einem Druck von 1 mbar. Ionen besitzen einen anderen Radius als ihre neutralen Atome. Kationen haben einen kleineren Radius und Anionen haben einen größeren Radius als ihre neutralen Atome. Das verändert auch die mittlere freie Weglänge der Ionen mit der neutralen Hintergrundatmosphäre. Exemplarisch gezeigt wird das an  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ . Zusätzlich wird der Anteil an übertragener kinetischer Energie vom stoßenden Teilchen auf ein Sauerstoffmolekül beim zentralen elastischen Stoß angegeben.

	$r / \text{pm}$	$R^2 / \text{pm}^2$	$\lambda / \text{mm}$	$4mm_{\text{O}_2}(m_{\text{O}_2} + m)^{-2} / \%$
O	66	$4,4 \cdot 10^3$	6,9	88,9
$\text{O}^{2-}$	140	$19,6 \cdot 10^3$	1,5	88,9
$\text{O}_2$	93,3	$8,7 \cdot 10^3$	3,5	100
$\text{Zn}^{2+}$	74	$5,5 \cdot 10^3$	5,5	88,2
Zn	122	$14,9 \cdot 10^3$	2,0	88,2
ZnO	138,7	$19,2 \cdot 10^3$	1,6	81,0

des Sauerstoffmoleküls ( $v_{\text{O}_2} = 0$ ) können die kinetischen Energien des stoßenden Teilchen vor dem Stoß  $E_{\text{kin}}$  und die kinetische Energie des Sauerstoffmoleküls nach dem Stoß  $E_{\text{kinO}_2}$  angegeben werden.

$$\bar{u}_{\text{O}_2} = \frac{2m\bar{v}}{m_{\text{O}_2} + m} \quad (5.7)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 \quad (5.8)$$

$$E_{\text{kinO}_2} = \frac{1}{2}m_{\text{O}_2}\bar{u}_{\text{O}_2}^2 = \frac{1}{2}m_{\text{O}_2}\left(\frac{2m\bar{v}}{m_{\text{O}_2} + m}\right)^2 = \frac{4mm_{\text{O}_2}}{(m_{\text{O}_2} + m)^2}\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{4mm_{\text{O}_2}}{(m_{\text{O}_2} + m)^2}E_{\text{kin}} \quad (5.9)$$

$\bar{v}$  und  $\bar{u}$  sind dabei die Geschwindigkeiten des stoßenden Teilchens und des Sauerstoffmoleküls im Ruhesystem des Sauerstoffmoleküls. Der Faktor  $4mm_{\text{O}_2}(m_{\text{O}_2} + m)^{-2}$  in Gleichung 5.9 gibt an, wieviel kinetische Energie vom stoßenden Teilchen auf das Sauerstoffmolekül übertragen wurde. Von den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Teilchen würde bei jedem zentralen elastischen Stoß 80–100 % der kinetischen Energie übertragen werden. Man kann also annehmen, dass die Teilchen aus dem Target mit thermischer Geschwindigkeit an das Substrat gelangen [48].

Die Teilchen aus der Plasmawolke haben jetzt die Möglichkeit auf dem Substrat zu diffundieren. Mit ihrem Einbau in die Schicht verändern sie die unregelmäßig geformte Oberfläche mit vielen Kristallfacetten in eine regelmäßig geformte Oberfläche (siehe Abb. 4.10(a–c)), die im Wesentlichen nur eine Ebenenschar besitzt. Es ist naheliegend anzunehmen, dass diese Ebenen den energetisch günstigsten Zustand der Oberfläche unter diesen Wachstumsbedingungen darstellen. Diebold *et al.* [121] geben als Ebenen die  $\{11\bar{2}1\}$ - und  $\{11\bar{2}\bar{1}\}$ -Ebenenscharen an. Diese Ebenen formen die Krater auf einer Zn-terminierten und die Pyramiden auf einer O-terminierten Oberfläche. Mikroskopisch liegt die Ursache für die Bildung dieser Oberflächenmorphologien möglicherweise in der atomaren Anordnung der Atome [123].

Das allein ist jedoch nicht die Ursache für die Bildung von Nanostrukturen, denn die Schicht mit ihrer Oberfläche aus Pyramiden oder Kratern könnte schließlich in c-Richtung weiterwachsen. Zur Bildung der Nanostrukturen braucht es höhere Wachstumsgeschwindigkeiten an ausgezeichneten Punkte an denen das Wachstum in c-Richtung schneller vonstatten geht als an anderer Stelle. Auf der O-terminierten Seite findet dazu ein Polaritätswechsel statt (siehe Abschnitt 4.1.2). Weil von der Zn-Terminierung häufig eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit berichtet wird als von der O-Terminierung [23, 83–85], erklärt der Polaritätswechsel, warum das dann Zn-terminierte Nanostäbchen schneller wächst als die es umgebende Schicht. Auf einer Zn-terminierten Schicht dürften dann jedoch keine Nanowände entstehen.

Eine alternative Erklärung beruht deshalb auf der Diffusion adsorbierter Teilchen auf der ZnO-Schicht. Es bilden sich Nanostrukturen, weil es beim Überschreiten einer kritische Teilchendichte zur Bildung eines Wachstumskeims kommt. Dieser findet sich an ausgezeichneten Punkten auf den Pyramiden oder Kratern und besteht aus einer Nanostruktur mit der Höhe einer Einheitszelle. Die Basis der Nanostruktur (Säule oder Wand) dient damit nun als Senke für diffundierende Atome und ZnO-Moleküle auf der Oberfläche. Weil die Beweglichkeit bzw. die Diffusionszeit auf den unpolaren  $\{10\bar{1}0\}$ - und  $\{11\bar{2}0\}$ -Oberflächen größer ist als auf den  $\{11\bar{2}1\}$ -,  $\{11\bar{2}\bar{1}\}$ -,  $(0001)$ - und  $(000\bar{1})$ -Oberflächen [124, 125], wächst die Nanostruktur in die Höhe und verlangsamt durch ihr Einsammeln der Teilchen auf der Schicht ein Weiterwachsen derselben. Die an den unpolaren Seitenflächen diffundierenden Teilchen werden dann bevorzugt an der Spitze der Nanostruktur in den Kristall eingebaut.

Es werden jedoch nur Teilchen von der Nanostruktur eingesammelt, die sich in einem bestimmten Einzugsgebiet um die Basis der Nanostrukturen herum befinden. Die Größe dieser Einzugsgebiete hängt ab von dem Diffusionskoeffizienten der Teilchen auf der ZnO-Oberfläche. Die Diffusion des Sauerstoffs wird zusätzlich dadurch beeinflusst, dass er in das ZnO hineindiffundieren kann [101–103, 126]. Korngrenzen und Defekte können möglicherweise Einzugsgebiete voneinander abgrenzen (siehe z. B. Abb. 4.13) oder ggf. eine Diffusion beeinflussen. Jedoch können durch die eingefügte undotierte ZnO-Schicht zwischen Al-dotierter leitfähiger Schicht und ZnO-Nanostrukturen Korngrenzen und Defekte mit reinem ZnO überwachsen werden und sich so das Einzugsgebiet der Nanostrukturen vergrößern (siehe Abbildung 4.10) [89, 127].

Aus diesen Erklärungen folgt das Verhalten des Nanostrukturwachstums wie es in den Abschnitten 4.1.1, 4.1.2 und 4.1.3 beschrieben wurde. Die unterschiedlichen Ebenenscharen, die zu den Morphologien der Oberflächen beitragen, erklären, warum auf O-terminierten Oberflächen Säulen wachsen und auf den Zn-terminierten Oberflächen dagegen Wände entstehen. Die längere Diffusionszeit bzw. höhere Beweglichkeit der Teilchen auf den unpolaren Seitenflächen der Nanostrukturen erklärt, warum die Nanostrukturen überhaupt entstehen und nach oben wachsen können. Ohne diesen Mechanismus müsste die gesamte Oberfläche weiter wachsen und nicht nur Teile von ihr in Form von Nanostrukturen. Weiterhin braucht es offensichtlich eine Mindestteilchenmenge auf der Oberfläche, damit sich eine Nanostruktur bilden kann, welche wiederum ein bestimmtes Einzugsgebiet auf der Oberfläche für alle aus dem Plasma ankommenden Teilchen hat. Insbesondere gilt für Nanostäbchen, dass solange die Teilchendichte niedrig ist, alle entstehenden Nanostäbchen nahezu denselben Durchmesser haben (siehe Abb. 4.11). Erst bei stark steigenden Teilchenzahlen und daraus resultierenden hohen Nanostrukturdichten können benachbarte Nanostäbchen ihr Einzugsgebiet auf Kosten anderer Nanostäbchen vergrößern und so mehr Teilchen an sich ziehen und nur vereinzelt sehr dünne Nanostäbchen stehen lassen. Eine weitere Erhöhung des Teilchenflusses

verschiebt wiederum das Gleichgewicht aus diffundierenden Atomen auf der Oberfläche und Atomen in der Gasphase hin zu den Atomen auf dem Substrat, so dass diese längere Zeit diffundieren können und sich so vergrößerte Einzugsgebiete herausbilden können, wodurch die Nanostrukturdichte sinkt. Das führt zu der beobachteten Unstetigkeit in der Dichte der Nanostrukturen (siehe Abb. 4.12).

Das hier entwickelte Wachstumsmodell gilt nur für das PLD-Wachstum. Jedoch gibt es Gemeinsamkeiten mit anderen Wachstumsmethoden. Der Ansatz das Entstehen der Nanostrukturen auf die Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche und die Nanostrukturen entlang zurückzuführen, kann auch bei anderen Wachstumsmethoden zum Einsatz kommen. In einer großen Studie konnten Perillat-Merceroz *et al.* zeigen, dass beim CVD-Wachstum Zn-polare Nanostäbchen auf Pyramiden wachsen, welche selbst jedoch O-polar sind [128]. Das ist für das PLD-Wachstum ebenso der Fall. Die Schlussfolgerung, dass man nur Zn-terminierte Nanostrukturen wachsen kann, ist jedoch falsch. Consonni *et al.* haben auch O-terminierte Nanostrukturen auf einem Einkristall wachsen können [129].

Der Wachstumsmodus aus Teilchen lässt sich am besten mit einem Modell beschreiben, bei dem die Teilchen aus der Dampfphase (*engl. vapor (V)*) für kurze Zeit auf der Oberfläche diffundieren können und dann in den Kristall (Festkörper, *engl. solid (S)*) eingebaut werden. Solche Modelle werden unter dem Begriff VS-Modell zusammengefasst. Modelle bei denen die Teilchen aus der Dampfphase eine Flüssigkeit (*engl. liquid (L)*) auf der zu wachsenden Schicht bilden, fasst man unter dem Begriff VLS-Modell zusammen. Charakteristische Tropfen, wie sie bei einem VLS-Wachstum beobachtet werden, wurden nicht beobachtet. Das konnte auch von Friedrich und Sun *et al.* gezeigt werden [23, 110].

## 5.2 Funktion der Hybridsolarzellen

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der Hybridsolarzellen mit dem Ziel diskutiert, die entscheidenden Mechanismen zu finden, die den Wirkungsgrad der Hybridsolarzellen begrenzen. Gemäß des allgemeinen in Abschnitt 2.5 beschriebenen Modells zur Funktionsweise von Hybridsolarzellen wird dazu der Prozess der Energieumwandlung wiederum in vier Teilschritte zerlegt und für jeden Schritt untersucht, welchen Einfluss er auf die Funktion der Hybridsolarzellen hat. Deshalb wird die Absorption in der Hybridsolarzelle in Abschnitt 5.2.1, die Diffusion der Exzitonen in Abschnitt 5.2.2, die Exzitonendissoziation in Abschnitt 5.2.3 und schließlich der Ladungstransport in Abschnitt 5.2.4 diskutiert.

### 5.2.1 Lichtabsorption

Zur Absorption der Photonen benötigt man mindestens ein Material, das die Photonen absorbieren kann. Durch die Verwendung von ZnO und PCPDTBT existieren in den für diese Arbeit verwendeten Hybridsolarzellen mindestens zwei Materialien, die prinzipiell Licht absorbieren können und zur Exzitonengeneration beitragen. Bedingt durch den Schichtaufbau aus Saphir als Substrat, ZnO:Al-Schicht, ZnO-Schicht bzw. -Nanostrukturen und PCPDTBT gibt es jedoch ausgehend von der Luft vier Grenzflächen an denen Reflexion auftreten kann, da das Licht von der Substratseite eingestrahlt wird. Mit Kenntnis des komplexen Brechungsindex  $N$  kann man sich über die Fresnelschen Formeln die Reflexion bzw. Transmission an einer Grenzfläche ausrechnen, um die Menge an Licht zu berechnen, die im ZnO bzw. im PCPDTBT absorbiert werden kann.

Weil die Unterschiede der optischen Eigenschaften gering sind, werden die ZnO:Al-Schicht und die ZnO-Schicht bzw. -Nanostrukturen von ihren optischen Eigenschaften her als identisch angesehen. Zusätzlich werden alle Materialien als nicht magnetisch betrachtet, d. h.  $\mu_r = 1$  für alle Materialien und bedingt durch den Messaufbau ist der Lichteinfall senkrecht. Für den Brechungsindex werden daher die Daten des ordentlichen Strahls aus der Literatur verwendet. Man hat folglich nur drei Grenzflächen zu betrachten. Da die Materialien Licht absorbieren wird bei der Berechnung der Transmission eine Form der Fresnelschen Formeln verwendet, die der Absorption Rechnung trägt [130]. Die Fresnelschen Formeln ändern sich zu:

$$N_i = n_i(1 + i\kappa_i) = n_i + i\gamma_i \quad (5.10)$$

$$r = \frac{N_1 - N_2}{N_1^* + N_2} \quad (5.11)$$

$$R = |r|^2 = \left| \frac{N_1 - N_2}{N_1^* + N_2} \right|^2 \quad (5.12)$$

$$t = \frac{2n_1}{N_1^* + N_2} \quad (5.13)$$

$$T = \frac{n_2}{n_1} \cdot \left| \frac{2n_1}{N_1^* + N_2} \right|^2 = \frac{4n_1n_2}{|N_1^* + N_2|^2} \quad (5.14)$$

$N_1^*$  bezeichnet dabei den konjugiert komplexen Wert von  $N_1$ . Dabei bezeichnet  $\gamma_i$  den Exkursionskoeffizienten eines Materials,  $\kappa_i$  den Absorptionsindex und  $n_i$  den Realteil des Brechungsindex.  $r$ ,  $t$  sind Reflexions- und Transmissionskoeffizient und  $R$ ,  $T$  bezeichnen den Reflexions- und Transmissionsgrad.

Der Extinktionskoeffizient hängt mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  zusammen:

$$\gamma = \frac{\alpha c}{2\omega} = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad . \quad (5.15)$$

$c$  ist dabei die Lichtgeschwindigkeit und  $\omega$  die Kreisfrequenz des eingestrahlt Lichts mit der Wellenlänge  $\lambda$  im Vakuum. Die Datenlage für Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten ist nur teilweise befriedigend. Den Brechungsindex für Saphir findet sich in [131]. Den Brechungsindex von PLD-ZnO findet man bei Teng *et al.* [132]. Als Quellen für den Brechungsindex des PCPDTBT wurden die Arbeiten von Dennler *et al.* und Gevaerts *et al.* benutzt [133, 134]. Da nur die Brechungsindizes von PCBM und einem PCPDTBT:PCBM-Blend gefunden wurden, wurde der Brechungsindex des PCPDTBT anhand des Verfahrens in Anhang A.1 neu berechnet. Der Brechungsindex von Luft wird  $n_{\text{Luft}} = 1$  gesetzt. Der Absorptionskoeffizient von PLD-ZnO ist bei Muth *et al.* [135] zu finden. Für das PCPDTBT ist der Absorptionskoeffizient leicht aus den Daten von Albrecht *et al.* [39] zu bestimmen und kann mit den Daten aus von Gong *et al.* [136] auf den gesamten interessierenden Wellenlängenbereich extrapoliert werden. Der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient von MoO<sub>3</sub> stammt von Sian und Reddy [137]. Die optischen Eigenschaften für Gold wurden aus [138] entnommen. Diese Daten sind in Abbildung 5.3 gegen die Wellenlänge aufgetragen. Der Saphir hat eine Bandlücke von 8,7 eV. In der Bandlücke von Saphir wird die Absorption exakt null gesetzt [139]. Die Bandlücke vom PLD-ZnO beträgt 3,37 eV [17], während die Bandlücke vom sol-gel ZnO mit 3,2 eV angegeben wird [99]. Tatsächlich wird für die Absorption nicht zwischen PLD-ZnO und sol-gel ZnO unterschieden. Die Absorption in der Bandlücke wird aus den Daten von Muth *et al.* [135] unter Annahme eines konstanten Absorptionskoeffizienten extrapoliert. Die Daten von Srikant und Clarke [140] und der PDS-Messungen aus Abschnitt 4.1.4 lassen diese Näherung als gerechtfertigt erscheinen. Die Bandlücke des PCPDTBT ist 1,46 eV groß [36]. Die Absorption in der Bandlücke wird Null gesetzt.

Die nötigen optischen Konstanten sind damit bestimmt. Ausgehend von der Anfangsintensität  $I_0$  kommt es an der Luft-Saphir-Grenzfläche zu einer teilweisen Transmission  $T_{\text{Luft-Saphir}}$ . Im Saphir wird gemäß der Randbedingungen kein Licht absorbiert. An der Grenzfläche vom Saphir zum ZnO(:Al) wird wieder nur ein Teil des Lichts transmittiert  $T_{\text{Saphir-ZnO}}$ . Im Zinkoxid findet Absorption statt  $A_{\text{ZnO}}$ , bevor das Licht an der ZnO-PCPDTBT-Grenzfläche wieder nur teilweise transmittiert wird  $T_{\text{ZnO-PCPDTBT}}$ . Anschließend wird das Licht im PCPDTBT absorbiert  $A_{\text{PCPDTBT}}$ . An der Rückseite kommt es aufgrund der aufgedampften Goldschicht zu einer Reflexion des eingestrahlt Lichts. In Abbildung 5.4 ist der Aufbau einer planaren Hybridsolarzelle mit den Verlusten durch Reflexion und Absorption an den verschiedenen Grenzflächen angegeben.

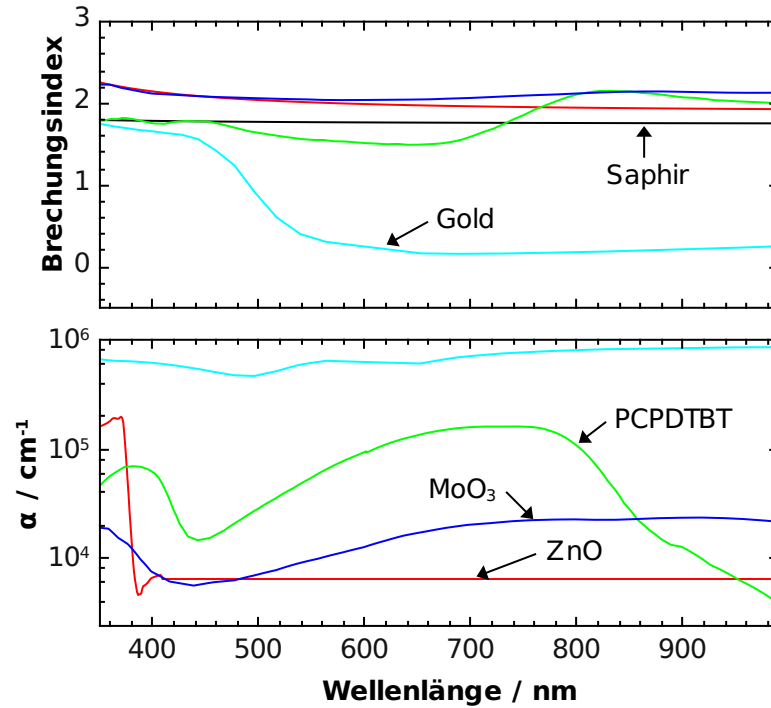


Abbildung 5.3: Brechungsindizes  $n$  und Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , die für die Berechnung der Lichtabsorption im PCPDTBT notwendig waren, sind in diesen Diagrammen gegen die Wellenlänge aufgetragen.

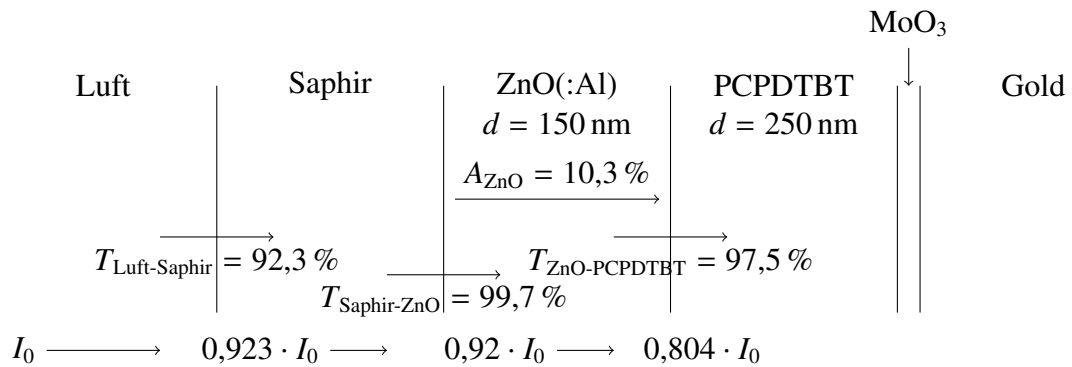


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau einer planaren Hybridsolarzelle mit der Zusammenfassung der Verluste durch Reflexion und Absorption innerhalb der Hybridsolarzelle. Das Licht wird dabei mit der Anfangsintensität  $I_0$  von der Luft aus in den Saphir eingestrahlt.

Die Datenlage zwingt zu einer Betrachtung im Wellenlängenbereich von 350–990 nm. Der limitierende Faktor zu kürzeren Wellenlängen ist der nicht bestimmte Brechungsindex vom PCPDTBT. Bei größeren Wellenlängen ist die Absorption im Polymer zu niedrig, um sinnvoll zur Funktion der Hybridsolarzelle beizutragen. Strahlt man jetzt Licht nach dem AM1.5G-Spektrum in die Hybridsolarzelle ein, dann beträgt  $T_{\text{Luft-Saphir}} = 92,3 \%$ . Die Ab-

sorption im Saphir wurde Null gesetzt, deshalb treten keine weiteren Verluste auf. Die Transmission von Saphir in das ZnO ist  $T_{\text{Saphir-ZnO}} = 99,7 \%$ . Die Ursache ist der sehr ähnliche Brechungsindex, der eine Reflexion an dieser Grenzfläche unterdrückt. In der anschließenden ZnO(:Al)-Schicht mit einer Dicke von 150 nm findet Absorption statt. Es ist  $A_{\text{ZnO}} = 10,3 \%$ . Zuletzt erfolgt die Transmission ins PCPDTBT. Die Transmission ist  $T_{\text{ZnO-PCPDTBT}} = 97,5 \%$ . Die Mehrfachreflexionen von zurückgestreutem Licht an der Saphir-Luft- und ZnO-Saphir-Grenzfläche werden vernachlässigt aufgrund des niedrigen Anteils der Reflexionen an der Saphir-ZnO- und ZnO-PCPDTBT-Grenzfläche. Somit gelangen 80,4 % der Anfangsintensität in das PCPDTBT.

Ein Großteil des Lichts (7,7 %) wird also schon am Substrat reflektiert. Verringert werden könnte das prinzipiell durch eine Antireflexionsbeschichtung mit einer Schicht mit einem geeigneten Brechungsindex oder durch ein Aufrauen der Oberfläche, damit ein gestreutes Photon erneut auf die Luft-Saphir-Grenzfläche gelangen kann, um dort transmittiert zu werden [141–144]. Der zweite große Verlust an Eingangsintensität entsteht durch Absorption im ZnO. Diese Verluste wird man nur verringern können, wenn man die ZnO(:Al)-Schicht dünner macht, aber dann sinkt die Leitfähigkeit rapide ab und die Hybridsolarzelle würde nicht mehr funktionieren.

Der berechnete maximale Photonenfluss des AM1.5G-Spektrums der vom PCPDTBT absorbiert werden kann, beträgt  $1,86 \cdot 10^{21}$  Photonen/m<sup>2</sup>s. Der daraus resultierende Kurzschlussstrom beträgt maximal 29,8 mA/cm<sup>2</sup>. Das ist in Übereinstimmung mit der Literatur [145]. Die Verluste bis hierhin sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Dabei wurde auch eine Schichtdicke von 250 nm für das PCPDTBT angenommen. Die tatsächliche Zahl der absorbierten Photonen hängt von der Dicke der Polymerschicht und der Feldstärkeverteilung in dieser Schicht ab. Berechnet werden kann die Feldstärkeverteilung mithilfe der Transfermatrixmethode von Pettersson *et al.* [146]. Die Transfermatrixmethode berechnet die elektrische Feldstärke in einem Schichtstapel als Summe aus einlaufender und auslaufender ebener Wellen, die an jeder Grenzfläche reflektiert oder transmittiert werden können und in einer Schicht einer dickenabhängigen Phasenverschiebung und Absorption unterliegen. Diese Methode erlaubt es nun die Feldstärkeverteilung einfach anzugeben. Als Näherung werden jedoch nur Beiträge der Deckelektrode berücksichtigt und alle anderen Beiträge von ZnO oder Saphir vernachlässigt, d.h. die Transmission ins PCPDTBT wird 1 gesetzt. Die elektrische Feldstärke  $\vec{E}(z, \lambda)$  ist:

$$\vec{E}(z, \lambda) = \vec{E}^+(z, \lambda) + \vec{E}^-(z, \lambda) = \left( e^{i\tilde{k}_P z} + r_{\text{Gold}} e^{i\tilde{k}_P(2 \cdot d_P - z)} \right) \vec{E}_0 \quad . \quad (5.16)$$

$\tilde{k}_P = \frac{\omega}{c} N_P$  ist dabei die komplexe Wellenzahl der ebenen Welle, wobei das P für Polymer bzw. PCPDTBT steht, und  $r_{\text{Gold}}$  bezeichnet der Reflexionskoeffizienten der Deckelektrode gemäß



der Transfermatrixmethode. Der Einfluss des  $\text{MoO}_3$  wurde mit einer Schichtdicke von 10 nm miteinbezogen. An dieser Stelle implizit mit im Modell enthalten ist die Annahme einer unendlich langen Kohärenzlänge der beteiligten elektromagnetischen Wellen. Tatsächlich liegt die Kohärenzlänge von Sonnenlicht bei 600 nm [147]. Für Schichten die kleiner sind, sollte man die Interferenz der beiden elektromagnetischen Wellen also miteinbeziehen. Bei allen dickeren Schichten kann man die Interferenz vernachlässigen. Es findet nur eine Überlagerung zweier inkohärenter ebener Wellen statt. Der Einfluss der Kohärenzlänge wird in diesem Modell jedoch nicht explizit miteinbezogen, weil folgende Rechnungen nicht mehr analytisch gelöst werden könnten.

Ausgehend von der Feldstärkeverteilung kann nun die Energiedissipation  $Q(z, \lambda)$  am Ort  $z$  und der Wellenlänge  $\lambda$  ausgerechnet werden.

$$Q(z, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_P n_P \left| \vec{E}(z, \lambda) \right|^2 = \alpha_P I(z, \lambda) \quad (5.17)$$

Zusammen mit Gleichung 5.16 ist es möglich einen analytischen Ausdruck dafür anzugeben [146]:

$$Q(z, \lambda) = \alpha_P n_P I_0 \left( e^{-\alpha_P z} + |r_G|^2 e^{-\alpha_P (2d_P - z)} + 2|r_G| e^{-\alpha_P z} \cos \left( \frac{4\pi n_P}{\lambda} (d_P - z) + \delta \right) \right) \quad (5.18)$$

$$\delta = \text{Arg}(r_{\text{Gold}}) \quad . \quad (5.19)$$

Wird eine Schichtdicke von  $d_P = 250$  nm für das PCPDTBT angenommen. Dann werden 79,3 % der ins PCPDTBT eingestrahnten Energie absorbiert.

Im Wellenlängenbereich von 630–795 nm ist die Intensität an der Goldschicht kleiner als 5 %. Der Einfluss der Feldstärkeverteilung kann hier vernachlässigt werden. Bei allen anderen Wellenlängen kann die Deckelektrode eingestrahktes Licht zurückreflektieren und hat daraus resultierend einen Einfluss auf die Feldstärkeverteilung in der PCPDTBT-Schicht. Durch die Reflexion an der Deckelektrode kann ein Teil des noch nicht absorbierten Lichts die PCPDTBT-Schicht erneut durchlaufen und dort absorbiert werden.

Eine alleinige Betrachtung über das Lambert-Beer-Gesetz über die Energiedissipation im Polymer ohne Reflexion an der Deckelektrode hätte eine Absorption von 55,2 % zur Folge gehabt. Mit der Reflexion hat das rückgestreute Licht einen Einfluss auf die Feldstärkeverteilung in der Schicht. Allgemein wird der Anteil absorbierten Lichts jedoch erhöht. Die Absorptionseffizienz liegt daher bei  $\eta_A = 0,79$  für eine 250 nm dicke Polymerschicht auf einer planaren Grenzfläche. Führt man nun Nanostrukturen ein, dann werden im Volumen der Nanostrukturen nur wenige Photonen absorbiert und die darüberliegende Polymerschicht ist

auch dünner. Für Nanostrukturen, die 10 % der Gesamtfläche bedecken und 150 nm lang sind, ergibt sich eine Absorptionseffizienz von  $\eta_A = 0,787$ .

Der Einfluss der Nanostrukturen auf die Absorption im PCPDTBT ist also zu vernachlässigen. Selbst wenn überall Nanostrukturen stehen würden, das ist gleichbedeutend mit einer 300 nm dicken ZnO- und einer 100 nm dicken PCPDTBT-Schicht, dann würde die Absorptionseffizienz nur auf  $\eta_A = 0,76$  fallen.

### 5.2.2 Optimale Nanostrukturdichte

In diesem Abschnitt wird untersucht, wieviele Exzitonen, die durch Absorption erzeugt wurden, eine Grenzfläche erreichen können. Allgemein beschrieben wird die Diffusion durch das 2. Fick'sche Gesetz, das durch die zusätzlichen Exzitonquellen die Form einer Poisson-Gleichung annimmt

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} - D \Delta \hat{n} + \frac{\hat{n}}{\tau} = \theta_1 g(\vec{r}) \quad , \quad (5.20)$$

wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $\hat{n}$  die Exzitonendichte,  $\tau$  die Exzitonlebensdauer und  $g(\vec{r})$  die Generationsrate der Exzitonen am Ort  $\vec{r}$  durch Absorption und  $\theta_1$  die Quanteneffizienz der Exzitonengeneration ist. Es wird  $\theta_1 = 1$  gesetzt, weil angenommen wird, dass immer ein Exziton pro absorbiertem Photon erzeugt wird. In einer Dimension und unter Annahme einer stationären Verteilung vereinfacht sich die Gleichung zu

$$-D \frac{\partial^2 \hat{n}}{\partial z^2} = -\frac{\hat{n}}{\tau} + g(z) \quad . \quad (5.21)$$

Die Diffusionslänge  $L$  von Exzitonen im PCPDTBT ist 10,6 nm lang und der Diffusionskoeffizient  $D$  ist  $26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [11]. Daraus lässt sich die Lebensdauer eines Exzitons bestimmen.

$$\tau = \frac{L^2}{D} = 0,43 \text{ ns} \quad (5.22)$$

Die Funktion  $g$  kann aus der Energiedissipation  $Q$  (siehe Gleichung 5.17) abgeleitet werden, die im vorhergehenden Abschnitt 5.2.1 hergeleitet wurde. Nach der Division von  $Q(z, \lambda)$  durch die Energie eines einzelnen Photons erhält man die Generationsrate  $g$ :

$$g(z, \lambda) = \frac{\lambda}{hc} Q(z, \lambda) \quad . \quad (5.23)$$

Gleichung 5.23 in Gleichung 5.21 eingesetzt, ergibt dann die wellenlängenabhängige Diffusionsgleichung, die nach Pettersson *et al.* eine analytische Lösung hat [146]:

$$\hat{n}(z, \lambda) = \frac{\alpha N_{\text{ph}}(\lambda)}{D(\beta^2 - \alpha^2)} \left( A \cdot e^{-\beta z} + B \cdot e^{\beta z} + C_1 \cdot e^{\alpha z} + C_2 \cdot \cos\left(\frac{4\pi n}{\lambda}(d - z) + \delta\right) \right) \quad (5.24)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{L}, \quad (5.25)$$

$$C_1 = |r|^2 e^{-2\alpha d} \quad (5.26)$$

$$\text{und } C_2 = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2 + \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right)^2} 2|r| e^{-\alpha d}. \quad (5.27)$$

$N_{\text{ph}}(\lambda)$  bezeichnet dabei den Photonenfluss, der in die PCPDTBT-Schicht hineingeht. Unter der Annahme, dass die Grenzflächen perfekte Senken für Exzitonen sind (Randbedingungen:  $\hat{n} = 0$  bei  $z = 0$  und  $z = d$ ), ergeben sich die Konstanten A und B zu

$$A, B = \pm \frac{e^{\pm\beta d} - e^{-\alpha d} + C_1 (e^{\pm\beta d} - e^{\alpha d}) + C_2 \cdot (e^{\pm\beta d} \cdot \cos\left(\frac{4\pi n}{\lambda}d + \delta\right) - \cos \delta)}{e^{-\beta d} - e^{\beta d}}. \quad (5.28)$$

Die Gleichung 5.24 wird dann noch nach der Wellenlänge integriert, um die gesamte Exzitonendichte zu erhalten.

$$\hat{n}(z) = \int_{\lambda_{\text{Start}}}^{\lambda_{\text{Ende}}} \hat{n}(z, \lambda) d\lambda \quad (5.29)$$

Die Kurzschlussexzitonendichte, die die Grenzflächen erreicht, berechnet sich als erste Ableitung (1. Fick'sche Gesetz) von  $\hat{n}(z)$  am Ort  $z = 0$  bzw.  $z = d$  [146].

$$j_{\text{Exz},0} = D \left. \frac{d\hat{n}}{dz} \right|_{z=0} \quad (5.30)$$

$$j_{\text{Exz},d} = -D \left. \frac{d\hat{n}}{dz} \right|_{z=d} \quad (5.31)$$

Die Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{sc}}$  bestimmt sich dann als

$$j_{\text{sc}}|_{z=0} = e\eta_{\text{Diss}} j_{\text{Exz}}|_{z=0} \quad (5.32)$$

$$\text{und } j_{\text{sc}}|_{z=d} = e\eta_{\text{Diss}} j_{\text{Exz}}|_{z=d}. \quad (5.33)$$

Für planare Schichten ergibt sich wiederum ein analytischer Ausdruck, da man die Integration in Gleichung 5.29 mit der Differentiation vertauschen kann.

$$j_{\text{sc}}|_{z=0} = \int_{\lambda_{\text{Start}}}^{\lambda_{\text{Ende}}} \frac{e\eta_{\text{Diss}}\alpha N_{\text{ph}}}{\beta^2 - \alpha^2} \left( -\beta A + \beta B - \alpha + \alpha C_1 + \frac{4\pi n}{\lambda} C_2 \sin\left(\frac{4\pi n}{\lambda}d + \delta\right) \right) d\lambda \quad (5.34)$$

$$j_{sc}|_{z=d} = \int_{\lambda_{Start}}^{\lambda_{Ende}} \frac{e\eta_{Diss}\alpha N_{ph}}{\beta^2 - \alpha^2} \left( \beta A e^{-\beta d} - \beta B e^{\beta d} + \alpha e^{-\alpha d} - \alpha C_1 e^{\alpha d} - \frac{4\pi n}{\lambda} C_2 \sin \delta \right) d\lambda \quad (5.35)$$

Die Gesamtkurzschlussstromdichte für eine planare Grenzfläche mit einer 250 nm dicken Polymerschicht beträgt

$$j_{sc} = j_{sc}|_{z=0} + j_{sc}|_{z=d} = \eta_{Diss} \cdot 2,8 \text{ mA cm}^{-2} \quad (5.36)$$

Die Werte für andere Schichtdicken sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Durch Vergleich mit den tatsächlich erzielten Kurzschlussstromdichten bedeutet das für eine planare Schicht, dass  $\eta_{Diss} \approx 0,1$  für sol-gel ZnO (siehe Abschnitt 4.2.1) und PLD-ZnO mit Sauerstoff an der Grenzfläche (siehe Abschnitt 4.2.2) ist. Für reines planares PLD-ZnO ändert sich der Wert zu  $\eta_{Diss} \approx 0,02$ . Das ist erstaunlich niedrig. Die möglichen Gründe dafür werden im nächsten Abschnitt 5.2.3 diskutiert.

Um eine fehlerhafte Rechnung auszuschließen, rechnet man mit einer Diffusionslänge von  $100 \mu\text{m}$  ( $\beta \rightarrow 0$ ) und es ergibt sich für eine Schichtdicke von  $10 \mu\text{m}$  eine maximale Kurzschlussstromdichte von  $29,8 \text{ mA/cm}^2$ . Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Abschnitt 5.2.1. Der Wert für  $L$  könnte auch zu groß sein. Das ist jedoch unwahrscheinlich, da die Diffusionslänge aus der Arbeit von Mikhnenko *et al.* [11] entnommen wurde, in der gleichzeitig Werte für P3HT angegeben sind ( $L_{P3HT} = 5,4 \text{ nm}$ ). Dieser Wert ist jedoch nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vaynzof *et al.* und Shaw *et al.* [10, 64]. Shaw *et al.* messen eine größere Diffusionslänge von  $L_{P3HT} = 8,5 \text{ nm}$  und Vaynzof *et al.* beziehen sich darauf, um die Kurzschlussstromdichte ihrer Hybridsolarzellen zu erklären. Es ist möglich, dass durch die Verwendung von Polymerblends durch Mikhnenko *et al.* [11] die Exzitonendiffusionslänge im PCPDTBT beeinflusst wurde und kürzer erscheint, als sie es in einer reinen Polymerschicht ist. Wenn  $L_{PCPDTBT}$  tatsächlich größer ist, dann würden

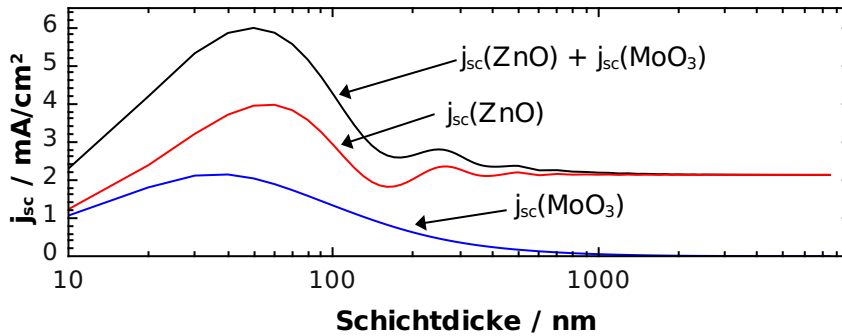


Abbildung 5.5: Dargestellt sind die Kurzschlussströme einer planaren Schicht über der Schichtdicke unterteilt in die jeweiligen Seiten an denen sie das PCPDTBT verlassen.

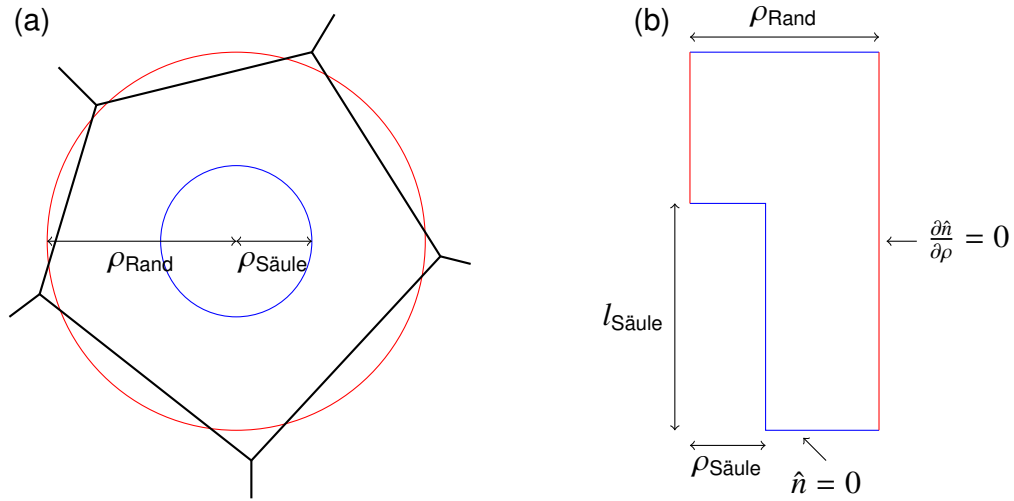


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Gebiets für numerische Lösung der Diffusionsgleichung in der Umgebung der Nanostrukturen. In (a) ist der Grundriss des untersuchten Gebiets zu sehen. Das tatsächliche Einzugsgebiet einer Nanostruktur ist durch die schwarzen Linien angedeutet und wird durch ein kreisförmiges Gebiet angenähert. Im Teil (b) ist ein Halbraum eines Querschnitts durch das Einzugsgebiet einer Nanosäule zu sehen. Die Randbedingungen sind farbcodiert. Blau für die Dirichlet-Randbedingung  $\hat{n} = 0$  und rot für die Neumann-Randbedingung  $\frac{\partial \hat{n}}{\partial \rho} = 0$ .

auch die Kurzschlussströme in dieser Rechnung weiter steigen weil die Exzitonenströme zur Grenzfläche größer würden.

Für die Nanostrukturen muss die Frage nach dem Kurzschlussstrom numerisch gelöst werden. Dazu werden die Gleichungen 5.21 und 5.23 auf dem interessierenden Gebiet diskretisiert und anschließend iterativ gelöst. Das Gebiet wird in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt. Für das Gebiet wird als Näherung eine Nanosäule mit einem kreisförmigen Querschnitt angenommen (Länge  $l_{\text{Säule}}$ , Durchmesser  $d_{\text{Säule}}$ ). Diese hat ein ebenfalls kreisförmiges Einzugsgebiet ( $d_{\text{Rand}}$ ) als Näherung für die Wigner-Seitz-Zelle zu den umgebenden Nanostrukturen (Abb. 5.6(a)). Das daraus resultierende Gebiet ist dreidimensional und hat die Form eines Zylinders. Durch die Rotationssymmetrie kann die numerische Lösung in einem zweidimensionalen Gebiet in Zylinderkoordinaten durchgeführt werden mit einem Querschnitt durch die Säule. Symmetriebedingt kann man sich hier auf einen Halbraum beschränken (Abb. 5.6(b)). Alle Grenzflächen werden als perfekte Senken für die Exzitonen betrachtet ( $\hat{n} = 0$  für  $z = 0, z = d_{\text{PCPDTBT}}, \rho = \rho_{\text{Säule}}$  wenn  $0 < z < l_{\text{Säule}}$  und  $\rho < \rho_{\text{Säule}}$  wenn  $z = l_{\text{Säule}}$ ). Für alle anderen Grenzflächen gelten die Neumann-Randbedingungen  $\partial \hat{n} / \partial \rho = 0$ .

Die Generationsrate der Exzitonen im Polymer unterscheidet sich zwischen Orten zwischen Grundfläche und Deckelektrode und Orten zwischen der Deckfläche der Nanosäule und der Deckelektrode. Eine typische Generationsrate  $g(\rho, z)$  gemäß Gleichungen 5.17 und

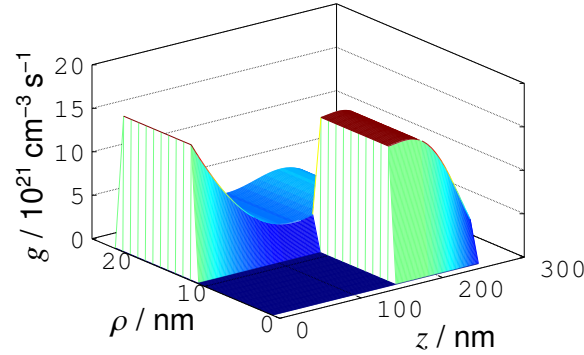


Abbildung 5.7: Gezeigt ist die Generationsrate der Exzitonen  $g(\rho, z)$  im Einzugsgebiet einer Nanosäule mit einer Länge von 150 nm und einem Säulenradius von 10 nm.  $\rho$  und  $z$  sind dabei die Zylinderkoordinaten des Einzugsgebiets. Das Einzugsgebiet hat einen Radius von 20 nm. Die Schichtdicke beträgt 250 nm. Die Generationsraten neben und auf der Säule sind unterschiedlich, weil die Phasenverschiebungen zwischen eingestrahelter und reflektierter Welle schichtdickenabhängig sind (siehe Gleichung 5.16).

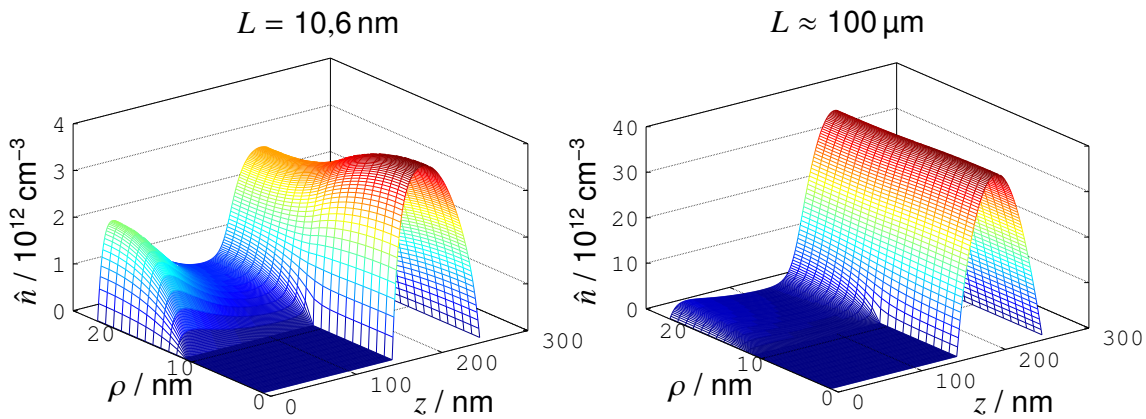


Abbildung 5.8: Dargestellt ist die stationäre Exzitonendichte  $\hat{n}$  für Diffusionslängen von  $L = 10,6$  nm und  $L \approx 100 \mu\text{m}$ .  $\rho$  und  $z$  sind dabei die Zylinderkoordinaten des Einzugsgebiets. Die Schichtdicke beträgt auch hier 250 nm. Die Säulenlänge ist 150 nm und der Säulenradius 10 nm. Das Einzugsgebiet hat einen Radius von 20 nm.

5.23 für das Problem ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Diese Generationsrate der Exzitonen ist die Funktion  $g(\vec{r})$  aus Gleichung 5.21. Eine numerische Lösung der Diffusion ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Generell lässt sich sagen, dass zwischen den Nanostrukturen eine niedrige Exzitonendichte vorliegt. Oberhalb der Nanostrukturen ist die Exzitonendichte am höchsten. Für die gezeigten Fälle in Abbildung 5.8 ( $l_{\text{Säule}} = 150$  nm,  $\rho_{\text{Säule}} = 10$  nm und  $\rho_{\text{Rand}} = 20$  nm) beträgt die maximale Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{sc}} = 10,3 \text{ mA cm}^{-2}$  für eine Diffusionslänge von  $L = 10,6$  nm. Ändert man die Diffusionslänge auf  $L \approx 100 \mu\text{m}$  dann

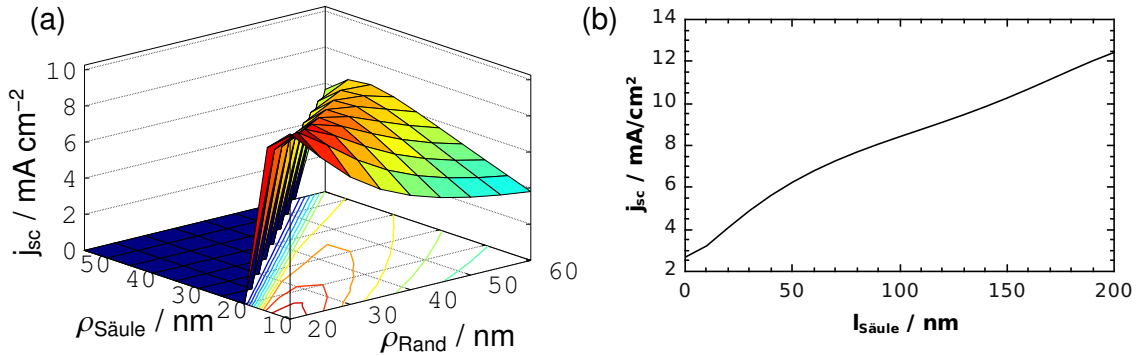


Abbildung 5.9: In Abbildung (a) sieht man die Zusammenfassung der Kurzschlussstromdichten für verschiedene  $\rho_{\text{Rand}}$  und  $\rho_{\text{Säule}}$  bei  $L = 10,6 \text{ nm}$  und  $l_{\text{Säule}} = 150 \text{ nm}$ . In der  $\rho_{\text{Rand}}\text{-}\rho_{\text{Säule}}$ -Ebene liegen Konturlinien der Daten, aus denen abzulesen ist, dass  $\rho_{\text{Rand}} \approx \rho_{\text{Säule}} + 10 \dots 15 \text{ nm}$  ist, damit der Kurzschlussstrom maximal ist. In Abbildung (b) ist die Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte von der Säulenlänge zu sehen.

beträgt die Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{sc}} = 22,7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Letzteres ist die maximale Kurzschlussstromdichte, die möglich ist, wenn man die nicht vorhandenen Anregungen im ZnO beachtet. Für die Hybridsolarzellen dieser Arbeit ist jedoch der erste Wert interessant. Er bedeutet, dass durch die Nanostrukturierung die theoretisch mögliche Kurzschlussstromdichte um einen Faktor 3,5 erhöht wird. Das ist jedoch nur für die spezielle Geometrie, die für diese spezielle Berechnung gewählt wurde, der Fall. Eine allgemeinere Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 5.9(a) zu sehen. Bei einer konstanten Länge der Nanosäule von  $l_{\text{Säule}} = 150 \text{ nm}$  wurden  $\rho_{\text{Rand}}$  und  $\rho_{\text{Säule}}$  variiert. Es zeigte sich, dass  $\rho_{\text{Rand}} \approx \rho_{\text{Säule}} + 10 \dots 15 \text{ nm}$  sein sollte, um den maximalen Kurzschlussstrom zu erreichen. In Abbildung 5.9(b) ist auch die Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte von der Säulenlänge dargestellt. Je länger die Nanosäule ist umso größer ist auch der erzielte Kurzschlussstrom.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die ZnO-Nanostrukturen den Kurzschlussstrom bei der gewählten Geometrie um einen Faktor drei bis vier erhöhen können. Die Effizienz der Diffusion steigt von  $\eta_{\text{diff}} = 0,12$  für planare Schichten durch Nanostrukturen (Säulenlänge  $150 \text{ nm}$ , Säulenradius  $10 \text{ nm}$  und  $\rho_{\text{Rand}} = 20 \text{ nm}$ ) auf  $\eta_{\text{diff}} \approx 0,44$ . Die Exzitonendiffusion ist folglich nicht die Ursache für die niedrigen Effizienzen der Hybridsolarzellen.

### 5.2.3 Exzitonendissoziation an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche

Die Exzitonendissoziationseffizienz an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche hängt von den Eigenschaften des Zinkoxids ab. Deshalb soll zuerst ein kleiner Überblick über die Materialeigenschaften der verwendeten Zinkoxide gegeben werden, die mit den verschiedenen Her-

stellungsverfahren präpariert werden können. Hybridsolarzellen aus ZnO und genau einem Polymer werden mit verschiedenen Methoden hergestellt. Neben physikalischen Abscheideverfahren wie Züchtung eines ZnO-Einkristalls [148] oder PLD existieren noch die chemischen Abscheideverfahren wie sol-gel Prozesse, Wachstum aus einer chemischen Lösung oder die Elektrodeposition. Typische Effizienzen liegen im Bereich von  $\approx 0,01 - 1\%$ . Die physikalischen Depositionsmethoden bringen dabei Zinkoxide hervor, die in Hybridsolarzellen nur niedrige Effizienzen gestatten. Die Hybridsolarzellen mit ZnO aus einem chemischen Abscheideverfahren besitzen die höchsten Effizienzen. Die Materialeigenschaften der Zinkoxide variieren zwischen diesen Abscheideverfahren ebenso deutlich.

Die verwendeten Ausgangsmaterialien für das ZnO-Wachstum in nasschemischen Prozessen variieren von Zinkacetat(-dihydrat) mit verschiedenen Lösungsmitteln [64, 149, 150] über Zinkchlorid [151] zu Zinknitrat [152] und möglichen weiteren Ansätzen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Die unterschiedlichen Effizienzen können somit nicht durch ein spezielles Ausgangsmaterial für das ZnO-Wachstum erklärt werden. Sofern die Exzitonendissoziation durch Defekte an der Grenzfläche beeinflusst wird (Fallenzustände, Rekombination), so sind diese ZnO-spezifisch und nicht herstellungsspezifisch. Strukturell ergeben die physikalische Abscheideverfahren ZnO mit einem hexagonalen Wurtzit-Gitter, das zumindest teilweise auch bei nasschemisch gewachsenem ZnO zu beobachten ist [149, 153]. Andere Verfahren wie etwa sol-gel Prozesse ergeben bei niedrigen Temperaturen nur amorphes ZnO (siehe XRD-Ergebnisse in Abschnitt 4.1.4 oder Fujihara *et al.* [92]). Die Kristallstruktur des ZnO hat folglich keinen Einfluss auf die Effizienz der Exzitonendissoziation. Es ist jedoch möglich, dass sich gerade bei den nasschemischen Verfahren eine dünne Schicht aus amorphem ZnO bildet.

Allgemein ist festzustellen, dass in Hybridsolarzellen mit PLD-ZnO die Kurzschlussstromdichten niedrig und in Hybridsolarzellen mit sol-gel ZnO deutlich höher waren (siehe Abschnitt 4.2.1). Daher sollen die Unterschiede zwischen den Zinkoxiden diskutiert werden, die diese unterschiedlichen Kurzschlussstromdichten erklären können. Die XPS-Kernlinien unterscheiden sich in der Intensität. Die Kernlinien des sol-gel ZnO haben eine höhere Intensität als die des PLD-ZnO. Es sind zwei Modelle möglich, die diese Ergebnisse erklären können. Zum einen könnte das PLD-ZnO deutlich stärker mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt gewesen sein als das sol-gel ZnO, so dass ein Großteil der XPS-Intensität nur aus der Kohlenstoffschicht auf der Probe kommt und die Zn 3s- und O 1s-Linien deshalb gedämpft werden. Zum anderen ist es möglich, dass das sol-gel ZnO und das PLD-ZnO Materialien mit verschiedenen chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften sind. Die erste Möglichkeit kann direkt ausgeschlossen werden, da für PLD-ZnO die Intensität der C 1s-Linie deutlich niedriger ist als die gleiche Linie für das sol-gel ZnO. Im Folgenden werden die aus den XPS-Messungen abgeleiteten Eigenschaften weiter diskutiert.



Verschiedene Materialien können verschiedene Dichten haben. Für die mittlere freie Weglänge gilt im Allgemeinen, dass Materialien mit niedriger Dichte eine höhere mittlere freie Weglänge haben [100]. Das sol-gel ZnO hat eine niedrigere Dichte als das PLD-ZnO [154]. Möglicherweise hervorgerufen durch Nanoporen oder eine amorphe Struktur [92]. Letzteres wird auch durch die Ergebnisse der XRD-Messungen in Abschnitt 4.1.4 unterstützt, die eine amorphe Struktur für sol-gel ZnO gezeigt haben.

Bei den gezeigten Daten zum Vergleich der Zinkoxide haben PLD-ZnO und sol-gel ZnO (siehe Abschnitt 4.2.1) unterschiedliche Zn:O-, O:C- und Zn:C-Verhältnisse. Für das PLD-ZnO sind die Verhältnisse auch von der Morphologie abhängig. Beim planaren PLD-ZnO ist die Zn 3s-Intensität doppelt so groß wie die Intensität der O 1s-Linie aber nur halb so groß wie die C 1s-Linie. Für PLD-Nanostrukturen ergibt sich ein anderes Bild. Die Intensität der O 1s- und Zn 3s-Linie ist nahezu gleich groß und die Intensität der C 1s-Linie ist nur noch 1,4-mal so groß wie die Zn 3s-Linie. Nachdem in Abschnitt 4.1.1 gezeigt wurde, dass die Polarität aus der Intensität der XPS-Kernlinien abgeleitet werden kann, erklärt sich dieses Ergebnis aus den verschiedenen Polaritäten bei den nanostrukturierten Schichten. Beim sol-gel ZnO sind die Verhältnisse nicht von der Morphologie abhängig. Auch das ist ein Hinweis auf eine amorphe Struktur. Das sol-gel ZnO hatte auch das kleinste Zn:C-Verhältnis. Mögliche Ursachen sind eine geringe Verschmutzung mit Kohlenstoff durch kurze Lagerdauern, niedrige Haftkoeffizienten für Kohlenwasserstoffe oder eine Einlagerung derselben in die amorphe Struktur. In dieser amorphen Struktur wird deshalb mehr ZnO gemessen als im Vergleich zum PLD-ZnO, bei dem der Kohlenstoff an der Oberfläche sein muss. Eine mögliche Quelle für den Kohlenstoff im bzw. auf dem sol-gel ZnO wäre das Aminoethanol aus der Lösung, von dem sich auch Reste in den XPS-Spektren nachweisen ließen oder das Lösungsmittel selbst, das nicht vollständig verdampft ist.

Im Gegensatz zur Intensität sind die Positionen der XPS-Kernlinien beider Materialien nahezu identisch. Die chemische Verschiebung ist damit nahezu Null. Man kann durch die Bestimmung der Position der Kernlinien folglich nicht zwischen PLD-ZnO und sol-gel ZnO unterscheiden. Die Nahordnung ist in beiden Zinkoxiden gleich. Das Zn ist fast immer vierfach koordiniert.

Im Allgemeinen kann sich die Austrittsarbeit von Materialien mit der Zeit ändern. Mögliche Ursachen sind Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe, Restgasmoleküle im Vakuum oder atomare Neustrukturierung der Oberfläche hin zu einem Gleichgewichtszustand. Das ist auch bei ZnO der Fall [98].

Für die Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, lassen sich folgende Aussagen treffen: Die Austrittsarbeit von sol-gel ZnO ist 3,9 – 4,0 eV. Die Austrittsarbeit von PLD-ZnO ist zeitabhängig und ändert sich von hoher zu niedriger Austrittsarbeit. Planare

PLD-ZnO-Schichten haben eine höhere Austrittsarbeit als PLD-ZnO-Nanostrukturen. Die Austrittsarbeit bewegte sich in einem Bereich von 3,7 – 4,9 eV.

Eine Erklärung für die konstante Austrittsarbeit von sol-gel ZnO wäre, dass 3,9 eV die intrinsische Austrittsarbeit des sol-gel ZnO ist. Eine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe und damit einhergehende weitere Absenkung der Austrittsarbeit würde durch eine Einlagerung der Kohlenwasserstoffe in Nanoporen oder durch eine Verringerung des Haftkoeffizienten durch die noch vorhandenen Lösungsmittelreste unterdrückt werden, so dass diese Austrittsarbeit stabil für mehrere Stunden ist.

Das PLD-ZnO hat diese beiden Möglichkeiten nicht. Je länger ZnO-Schichten und -Nanostrukturen an Luft gelagert werden umso größer ist die Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen. Dadurch sinkt die Austrittsarbeit. Die ZnO-Nanostrukturen haben eine größere Oberfläche als die ZnO-Schichten, weisen deshalb eine höhere Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen auf und haben daher auch eine niedrigere Austrittsarbeit bei gleicher Lagerdauer.

Nach einer Beschichtung mit PCPDTBT traten ausschließlich Vakuumniveaungleichungen auf. Daraus kann geschlossen werden, dass kein Ladungstransfer zwischen ZnO und PCPDTBT stattfindet. Da die Vakuumniveaungleichungen sowohl zwischen sol-gel ZnO und PCPDTBT als auch PLD-ZnO und PCPDTBT auftraten, sind auch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten nicht für die unterschiedlichen Kurzschlussstromdichten verantwortlich.

Ein weiterer Unterschied zwischen physikalischen und nasschemischen Abscheideverfahren besteht in der Leitfähigkeit des Zinkoxids. Die ZnO-Schichten, die mittels physikalischer Abscheideverfahren hergestellt wurden, besitzen in der Regel eine hohe Leitfähigkeit. Im Gegensatz dazu sind die ZnO-Schichten aus nasschemischer Herstellung in der Regel nur schlecht leitfähig (siehe Abschnitt 4.1.4). Die Zinkoxide mit der niedrigen Leitfähigkeit haben jedoch die höchsten Effizienzen in Hybridsolarzellen. Das bedeutet, dass eine Korrelation zwischen der Leitfähigkeit der Materialien an der Grenzfläche und den Effizienzen der Hybridsolarzellen existiert. Für PLD-ZnO konnte das während dieser Arbeit gezeigt werden (siehe Abschnitt 4.2.2). Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von White *et al.* [155]. Man kann diese Aussage auch verallgemeinern, da rein organische Solarzellen aus genau einem Material und metallischen (leitfähigen) Kontakten nur sehr niedrige Effizienzen zeigen [3].

Die Leitfähigkeit ist

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (5.37)$$

mit der Ladungsträgerdichte  $n$ , der Elementarladung  $e$  und der Beweglichkeit  $\mu$ . Um die Leitfähigkeit von ZnO zu beeinflussen, kann die Dotierung gezielt eingestellt werden. Ein

Diffusion von Wasserstoff in das ZnO muss vermieden werden, weil Wasserstoff eine n-Dotierung induziert [156]. Zusätzlich können Sauerstoffvakancen [157] oder interstitielle Zn-Cluster [158] als Donatoren wirken. Letzteres ist neben der kristallinen Form und sonst sehr niedrigen Verunreinigung mit Fremdatomen eine Ursache für die hohe Leitfähigkeit von Zinkoxiden, die mit physikalischen Abscheideverfahren hergestellt wurden.

Von Wu *et al.* [159] konnte zudem gezeigt werden, dass lokalisierte Zustände an der ZnO/P3HT-Grenzfläche eine niedrigere Exzitonendissoziationseffizienz aufweisen als stärker delokalisierte Zustände. Es bleibt zu klären, ob der beobachtete Zusammenhang einer höheren Exzitonendissoziationseffizienz bei niedriger Leitfähigkeit mit einer höheren Delokalisierung der Ladungstransferzustände an der Grenzfläche erklärt werden kann.

An der Grenzfläche, an der die Exzitonendissoziation stattfindet, kommt es zu einem Gleichgewicht aus generierten Exzitonen, die die Grenzfläche durch Diffusion erreichen, und solchen Exzitonen, die entweder dissoziieren oder rekombinieren. Die Ratengleichung für die Zahl der Exzitonen an der Grenzfläche im Gleichgewicht lautet:

$$0 = (g - c_{\text{diss}} - c_{\text{rekomb}} - \gamma_{\text{bimolekular}} \cdot n_{\text{ZnO}}) \cdot n_{\text{Exz}} \quad . \quad (5.38)$$

Dabei ist  $g$  der Generations-,  $c_{\text{diss}}$  der resultierende Dissoziations- und  $c_{\text{rekomb}}$  der Rekombinations- und  $\gamma_{\text{bimolekular}}$  der bimolekulare Rekombinationskoeffizient.  $n_{\text{Exz}}$  bezeichnet die Exzitonendichte an der Grenzfläche und  $n_{\text{ZnO}}$  die Ladungsträgerdichte im ZnO. Eine Verbindung zwischen der Leitfähigkeit des Zinkoxids und einer Lokalisierung der Ladungstransferzustände an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche liefert die Bildkraft zwischen dem Loch im PCPDTBT und den Elektronen im ZnO. Die Bildkraft wurde für elektrostatische Probleme eingeführt, um das elektrische Feld an leitenden Grenzflächen zu beschreiben. Der Übergang des Elektrons in das ZnO ist jedoch zeitabhängig und damit handelt es sich um ein elektrodynamisches Problem. Das Elektron kann beim Übergang Teil der Menge der Leitungselektronen werden. Das Loch hingegen würde ein elektrisches Feld induzieren, das die Verteilung der Leitungselektronen im ZnO verzerrt. Je leitfähiger ein Material ist, umso schneller stellt sich die statische Ladungsdichteverteilung ein und umso schneller entsteht eine zusätzliche Bildkraft durch das elektrische Potenzial der Ladungsdichteverteilung im ZnO (Bildladung). Das führt zu einer stärkeren Lokalisierung der Ladungstransferzustände an der Grenzfläche und somit zu einer gesteigerten Rekombination  $c_{\text{rekomb}}$  und einer reduzierten resultierenden Dissoziation  $c_{\text{diss}}$ . Zusätzlich kann eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit die bimolekulare Rekombinationsrate  $\gamma_{\text{bimolekular}} n_{\text{ZnO}} n_{\text{Exz}}$  erhöhen.  $\gamma_{\text{bimolekular}}$  ist die Langevin-Rekombinationskonstante. Betrachtet man die Ladungsträger an der Grenzfläche, so können sowohl Elektronen als auch Löcher aus rein quantenmechanischen Gründen in Gebiete eindringen, die für sie klassisch verboten sind, weil keine Zustände für sie existieren. Es existiert ein Gas

aus Elektronen und Löchern an der Grenzfläche. Die Langevin-Rekombinationskonstante in einem Gas aus Elektronen und Löchern ist  $\gamma = \frac{e}{\varepsilon}(\mu_e + \mu_h)$  [160]. Eine höhere Beweglichkeit im PLD-ZnO im Vergleich zum sol-gel ZnO führt zu einer höheren Rekombination der Exzitonen an der Grenzfläche und somit zu einer niedrigeren Kurzschlussstromdichte, weil wiederum  $c_{\text{diss}}$  reduziert wird.

Eine Alternative zu diesem Erklärungsansatz ist die Rekombination an Grenzflächen-defekten. In Abschnitt 4.1.4 konnte gezeigt werden, dass an der Oberfläche der PLD- ZnO-Nanostrukturen Defekte existieren, die ihre Zustände in der Bandlücke haben. Denkbar wäre, dass die Exzitonen an den Defekten der Grenzfläche rekombinieren. Da sol-gel ZnO amorph ist, würde man bei diesem Material mehr Defekte (z. B. ungesättigte Bindungen) und damit eine höhere Rekombinationsrate der Exzitonen erwarten. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Möglich ist, dass die Bindungen durch das Herstellungsverfahren gesättigt sind, so dass sie keine Rekombination verursachen, und dass Lösungsmittelbestandteile (Methoxyethanol, Aminoethanol) in der sol-gel Lösung weitere Oberflächendefekte absättigen, wie es zumindest teilweise auch beim PLD-ZnO geschehen kann (siehe Abschnitt 4.2.4).

Alternativ wurde von Conings *et al.* diskutiert, dass sich P3HT-Polymerketten an einer geordneten ZnO-Grenzfläche horizontal ausrichtet und dadurch den Ladungstransport zur Deckelektrode behindert [161]. Da die Löcher nur durch Tunneln auf andere Polymerketten kommen können, bleiben sie länger in der Nähe der ZnO-Nanostrukturen als an einer ungeordneten planaren ZnO-Grenzfläche und rekombinieren deshalb häufiger an den negativ geladenen ZnO-Nanostrukturen. Da auch PCPDTBT sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche haben kann [162], lässt sich das Ergebnis von Conings *et al.* auch auf PCPDTBT anwenden.

In Abschnitt 4.2.3 wurde gezeigt, dass PCBA die Effizienz der Ladungstrennung erhöht. Jedoch war die Erhöhung größer, wenn das PEI den Abstand zum ZnO vergrößerte und dessen Austrittsarbeit senkte. Es ist möglich, dass auch hier wieder die Delokalisierung der Ladungstransferzustände oder aber die Absättigung von Oberflächeneffekten durch das PEI Ursache für die höhere Exzitonendissoziationseffizienz war. Eine andere Möglichkeit wurde von Schwarz *et al.* genannt, die die Ladungstrennung in Abhängigkeit von der herrschenden Feldstärke untersucht haben [163]. In ihrem Modell diffundieren C<sub>60</sub>-Moleküle in die Polymerschicht ein, führen zur Exzitonendissoziation und ermöglichen dem Elektron durch Tunneln einen Übergang zur geschlossen C<sub>60</sub>-Schicht. Ein Lösungsweg zur Erhöhung der Exzitonendissoziationseffizienz besteht folglich darin C<sub>60</sub>-Moleküle mit einer längeren Seitenkette als beim PCBA zu versehen, um die negativen Einflüsse der ZnO-Grenzfläche zu reduzieren.

Tabelle 5.2: Geometrische Abmessungen und elektrische Widerstände von Schichten in Hybridsolarzellen. Der spezifische elektrische Widerstand von PCPDTBT wurde mit  $10^4 \Omega \text{ cm}$  als typischer Wert für leitfähige Polymere angenommen.

Schicht	$h / \text{mm}$	$b / \text{mm}$	$l / \text{nm}$	$\rho / \Omega \text{ cm}$	$R / \Omega$
Gold	$40 \cdot 10^{-6}$	1	$3 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^{-6}$ [105]	1,7
MoO <sub>3</sub>	1	2	10	$\approx 10^6$ [164]	50,0
PCPDTBT	1	2	250	$\sim 10^4$	12,5
sol-gel ZnO	1	2	100	$1,8 \cdot 10^4$	9,0
ZnO	1	2	150	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
ZnO:Al	$150 \cdot 10^{-6}$	2	$10 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^3$

### 5.2.4 Ladungstransport

Ebenso können auch elektrische Widerstände innerhalb der Solarzelle die Ursache für die niedrigen Kurzschlussstromdichten und damit die Wirkungsgrade sein. Grundsätzlich sind mehrere Mechanismen denkbar, die den Ladungstransport behindern können. Neben der Streuung von Ladungsträgern an Phononen im ZnO gibt es auch noch die Defektzustände im PCPDTBT. Nach ihrer Erzeugung an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche müssen die Elektronen durch das ZnO und die Löcher durch das PCPDTBT zu den Elektroden geführt werden. In einem typischen Schichtstapel einer Hybridsolarzelle fließt der Strom im ZnO:Al (ggf. auch im ZnO) und im Gold lateral und senkrecht in allen anderen Schichten.

Zusammen mit den spezifischen elektrischen Widerständen  $\rho$  und geometrischen Abmessungen Länge  $l$ , Breite  $b$  und Höhe  $h$  lässt sich der ohmsche Widerstand  $R$  der Schicht bestimmen. Es gilt

$$R = \frac{\rho l}{bh} . \quad (5.39)$$

Die berechneten Werte finden sich in Tabelle 5.2. Der höchste berechnete elektrische Widerstand einer Schicht ist der Widerstand der ZnO:Al-Schicht mit  $1,1 \text{ k}\Omega$ . Mit einem Multimeter konnten dann tatsächlich Widerstände von  $\approx 300 \Omega$  gemessen werden. Die Abweichungen entstehen durch kürzere Längen  $l$  und größere Breiten  $b$  im Experiment. Mit einer Kurzschlussstromdichte von  $j_{\text{sc}} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$  und einer aktiven Fläche von  $2 \text{ mm}^2$  fließt aus einer typischen Solarzelle ein Strom von  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$ . Dann fällt über der ZnO:Al-Schicht eine Spannung von weniger als  $22 \text{ mV}$  ab. Die Streuung der Messwerte einzelner Hybridsolarzellen auf einem Substrat war jedoch größer als dieser Wert. In Anhang A.2 werden zusätzlich noch die j-U-Kurven von Hybridsolarzellen mit einem PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blend gezeigt, die deutlich höhere Ströme und dennoch hohe Leerlaufspannungen besitzen. Der Ladungs-

transport beschränkt den Wirkungsgrad der Hybridsolarzelle somit nur über die Füllfaktoren, die im Experiment niedrig waren.

Das Grenzflächenmodell selektiv ausgebildeter Bindungen zwischen Zinkoxid und Saphirsubstrat erklärt die unterschiedliche Polarität der ZnO-Schichten in Abhängigkeit der Al-Dotierung. Die ZnO-Nanostrukturen entstehen durch die unterschiedliche Diffusion von adsorbierten Teilchen auf den polaren und unpolaren Facetten der ZnO-Nukleationsschichten. Erkenntnisse des Vier-Schritt-Modells schließen Lichtabsorption und Exzitonendiffusion als Ursache für die niedrigen Effizienzen der Hybridsolarzellen aus. Viel mehr ist die Ursache der niedrigen Exzitonendissoziationseffizienz eine hohe Rekombination aufgrund einer hohen Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit im ZnO. Der Ladungstransport in der Hybridsolarzelle wird dagegen maßgeblich durch den Widerstand der ZnO-Schicht begrenzt und ist somit ursächlich für die niedrigen Füllfaktoren.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, Hybridsolarzellen bestehend aus ZnO-Nanostrukturen und konjugierten Polymeren zu herzustellen. Dazu wurden das Wachstum der ZnO-Nanostrukturen und auch ihre elektronische Wechselwirkung mit dem untersuchten Polymer PCPDTBT und der daraus entstandenen Hybridsolarzellen untersucht.

Das Wachstum der ZnO-Nanostrukturen geschieht auf den polaren Oberflächen von undotierten oder Al-dotierten ZnO-Schichten. Es zeigt sich, dass die Morphologie der ZnO-Nanostrukturen von der Polarität der darunterliegenden ZnO-Schicht abhängt. Die Polarität der ZnO-Schicht kann durch Dotierung, Wachstumstemperatur und Depositionsrates definiert eingestellt werden. Undotierte ZnO-Schichten wachsen O-polar. Eine Dotierung mit Aluminium lässt die Terminierung auf Zn-polar wechseln. Diese Änderung beobachtet man bei hohen Wachstumstemperaturen. Bei niedrigen Wachstumstemperaturen und hohen Depositionsrates kann der Wechsel verhindert werden, so dass auch Al-dotierte Schichten O-terminiert wachsen. Die ZnO-Nanostrukturen wachsen auf einer Zn-terminierten Schicht in einem zweidimensionalen Wachstum in Form von Nanowänden und einem eindimensionalen Wachstum in Form von Nanostäbchen auf einer O-terminierten Schicht. Auf Basis der Oberflächendiffusion von Atomen und ZnO-Clustern auf den ZnO-Oberflächen konnte ein mikroskopisches Wachstumsmodell für die ZnO-Nanostrukturen entwickelt werden.

Die so entstandenen Schichten und Nanostrukturen wurden nun mit PCPDTBT bedeckt und mit PES untersucht. Die Austrittsarbeit von PLD-ZnO ist abhängig von der Lagerdauer an Luft, was auf die zunehmende Verschmutzung mit Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Das ebenfalls untersuchte sol-gel ZnO weist immer eine konstante Austrittsarbeit auf. Unabhängig von der Art des ZnO ist der Übergang zum PCPDTBT immer von einer Vakuumniveaueangleichung geprägt. Ebenso ist jeder Übergang dazu geeignet, photovoltaisch aktiv zu sein.

Die mit ZnO-Nanostrukturen und PCPDTBT hergestellten Hybridsolarzellen besitzen jedoch nur eine niedrige Effizienz. Der Wirkungsgrad kann durch die Einführung sol-gel ZnO und PEI/PCBA gesteigert werden. Von den vier Teilschritten Absorption, Diffusion, Dissoziation und Ladungstransport, welche die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische

Energie beschreiben, können Absorption und Diffusion als Verursacher für die niedrigen Wirkungsgrade ausgeschlossen werden. Die Leitfähigkeit der Al-dotierten ZnO-Schicht ist jedoch so niedrig, dass ein für Solarzellen hoher Serienwiderstand entstanden ist, der zu den niedrigen Füllfaktoren führt. Die niedrige Effizienz der Dissoziation der Exzitonen an der ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche wurde jedoch als Hauptursache für die niedrigen Wirkungsgrade identifiziert. Die Materialeigenschaft, die die Exzitonendissoziation begrenzt, ist die Leitfähigkeit. Je höher die Leitfähigkeit eines Materials ist, umso niedriger ist die Exzitonendissoziationseffizienz und damit der Wirkungsgrad der Hybridsolarzelle. Als eine mikroskopische Ursache für die niedrige Dissoziationseffizienz ist der Sauerstoff identifiziert worden, der die Leitfähigkeit senkt, wenn er in das ZnO eindiffundiert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ZnO-Nanostrukturen mit der gepulsten Laserdeposition für Hybridsolarzellen hergestellt werden können. Die gewonnenen Kenntnisse bezüglich des Wachstums der ZnO-Schichten und -Nanostrukturen können für die weitere Entwicklung von nanostrukturierten Bauteilen genutzt werden. Die weitere Verwendung in Hybridsolarzellen stellt jedoch insbesondere in Bezug auf die Exzitonendissoziation nach wie vor eine Herausforderung dar.



# A Anhang

In diesem Kapitel wird eine Nebenrechnung zu den optischen Eigenschaften der verwendeten Polymere präsentiert. In Abschnitt A.1 wird dazu der Brechungsindex von PCPDTBT berechnet. Zusätzlich werden weitere Messergebnisse präsentiert, die zusätzliche Informationen zu den Untersuchungsgegenständen dieser Arbeit bieten. Es handelt sich um die j-U-Kennlinien von Hybridsolarzellen mit einem PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blend in Abschnitt A.2.

## A.1 Brechungsindex von PCPDTBT

Der Brechungsindex von PCPDTBT wird für die Berechnungen der Absorption in Abschnitt 5.2.1 benötigt. Da keine Referenz gefunden wurde, die den Brechungsindex von PCPDTBT direkt angibt, wurden Brechungsindizes von einem PCPDTBT:PCBM-Blend [133] und von PCBM [134] benutzt. Weiterhin wurde angenommen, dass der Brechungsindex eines Blends stoffmengengewichtet aus den Brechungsindizes seiner Materialien berechnet werden kann. Insbesondere müssen die verwendeten Materialien optisch isotrop sein und dürfen keine Phasenseparation im Blend aufweisen.

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (\text{A.1})$$

$$n = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \cdot n_1 + \frac{x_2}{x_1 + x_2} \cdot n_2 \quad (\text{A.2})$$

Die  $x_i$  bezeichnen dabei Stoffmengenanteile der Polymere im Blend an der Gesamtstoffmenge mit den Teilstoffmengen  $m_i$ . Die  $n_i$  sind die Brechungsindizes der einzelnen Materialien. Als  $m_i$  wird die molare Masse einer Formeleinheit der Polymere verwendet. Da in [133] ein 1:3 PCPDTBT:PCBM-Blend verwendet wurde, wird  $m_{\text{PCBM}}$  dreimal stärker gewichtet als  $m_{\text{PCPDTBT}}$ . Nach Einsetzen und Umstellen von Gleichung A.2 ergibt sich der Brechungsindex von PCPDTBT damit zu

$$n_{\text{Blend}} = \frac{x_{\text{PCPDTBT}}}{x_{\text{PCPDTBT}} + x_{\text{PCBM}}} \cdot n_{\text{PCPDTBT}} + \frac{x_{\text{PCBM}}}{x_{\text{PCPDTBT}} + x_{\text{PCBM}}} \cdot n_{\text{PCBM}} \quad (\text{A.3})$$

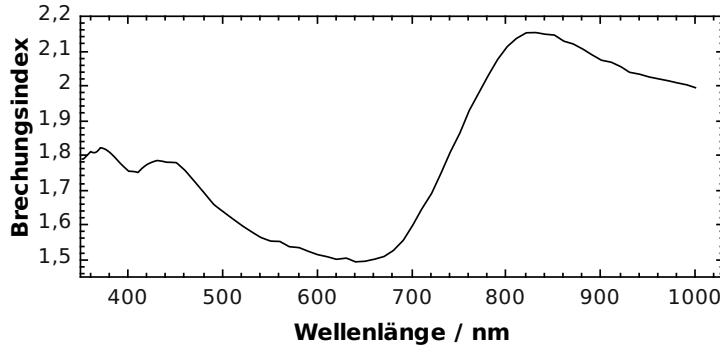


Abbildung A.1: Brechungsindex von PCPDTBT über den gesamten sichtbaren Spektralbereich.

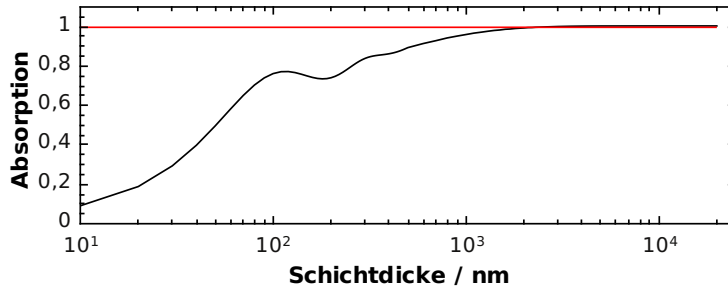


Abbildung A.2: Absorption im PCPDTBT in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die rote Linie zeigt die theoretisch maximal mögliche Absorption von 1 an.

$$n_{\text{PCPDTBT}} = \frac{x_{\text{PCPDTBT}} + x_{\text{PCBM}}}{x_{\text{PCPDTBT}}} \cdot n_{\text{Blend}} - \frac{x_{\text{PCBM}}}{x_{\text{PCPDTBT}}} \cdot n_{\text{PCBM}} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{mit } x_{\text{PCPDTBT}} = \frac{0,25 \cdot M_{\text{Blend}} \frac{1}{534 \text{ g mol}^{-1}}}{\sum_i m_i} = 0,362 \quad (\text{A.5})$$

$$\text{und } x_{\text{PCBM}} = \frac{0,75 \cdot M_{\text{Blend}} \frac{1}{910 \text{ g mol}^{-1}}}{\sum_i m_i} = 0,638 \quad (\text{A.6})$$

$$\Rightarrow n_{\text{PCPDTBT}} = \frac{1}{0,362} \cdot n_{\text{Blend}} - \frac{0,638}{0,362} \cdot n_{\text{PCBM}} \quad (\text{A.7})$$

$$n_{\text{PCPDTBT}} = 2,76 \cdot n_{\text{Blend}} - 1,76 \cdot n_{\text{PCBM}} \quad (\text{A.8})$$

Der Brechungsindex von PCPDTBT gemäß Gleichung A.8 ist in Abbildung A.1 dargestellt. Es bleibt zu klären, ob die ausgerechneten Daten sinnvoll sind. Die Intensität einer elektromagnetischen Welle hängt im Medium vom Brechungsindex ab, ihre Absorption hingegen vom Absorptionskoeffizienten (siehe Gleichung 5.17). Als Probe wird deshalb die absorbierte Energie im Verhältnis zu eingestrahelter Energie schichtdickenabhängig dargestellt. Bei einer unendlich dicken Schicht muss das Verhältnis theoretisch betrachtet exakt 1 sein. Tatsächlich ist diese Forderung, im Rahmen der Messgenauigkeit, erfüllt. Abbildung A.2 zeigt das Ergebnis in einem Diagramm. In absoluten Werten zeigt sich, dass bei einer Schichtdicke

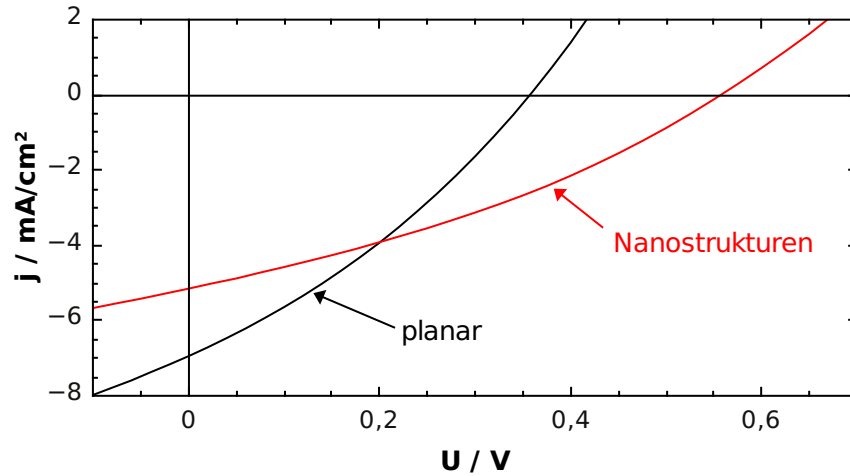


Abbildung A.3: j-U-Kennlinien von Hybridsolarzellen mit PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blend.

von mehr als 10  $\mu\text{m}$  100,33 % des eingestrahnten Lichts absorbiert werden. Im Wellenlängenbereich um 740 nm beträgt die maximale Absorption 100,81 %.

## A.2 Hybridsolarzellen mit PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blend

Die Hybridsolarzellen mit einer reinen ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche weisen nur sehr niedrige Effizienzen auf. Deshalb wurden Hybridsolarzellen mit bekannter effizienter Exzitonen-dissoziation in einem PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blend präpariert, um den Einfluss des Ladungstransports zu bestimmen.

Gemäß der Experimente von Albrecht *et al.* wurden PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blends mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 [39] auf einem planaren und einem nanostrukturiert Substrat hergestellt. Die j-U-Kennlinien und ihre Parameter befinden sich in Abbildung A.3 und Tabelle A.1. Die Kurzschlussstromdichten sind mehrere Größenordnungen größer als in den Hybridsolarzellen mit einer reinen ZnO/PCPDTBT-Grenzfläche und die Hybridsolarzellen besitzen höhere Leerlaufspannungen. Die Wirkungsgrade sind ebenfalls um zwei Größenordnungen größer. Mit 0,79 % für die planare Grenzfläche und 0,95 % für die nanostrukturierte Grenzfläche sind diese Wirkungsgrade nur etwa halb so groß wie die Literaturreferenz

Tabelle A.1: Parameter der j-U-Kennlinien von Hybridsolarzellen mit PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM-Blend mit Mischungsverhältnis 1:3.

	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{mV}$	FF	$\eta / \%$
planar	6,95	360	0,31	0,79
nanostrukturiert	5,15	560	0,32	0,95

von Albrecht *et al.* [39]. Durch die Nanostrukturen steigt der Wirkungsgrad der Hybridsolarzellen an. Takanezawa *et al.* führen das darauf zurück, dass die ZnO-Nanostrukturen als direkte Perkolationspfade zu den Elektroden fungieren und so weitere Ladungsträgerverluste im Blend verringern [165, 166].

# Literatur

- [1] J. Czochralski. „Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 92 (1918), S. 219–221.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop. „Solar cell efficiency tables (version 43)“. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 22 (2014), S. 1–9. doi: 10.1002/pip.2452.
- [3] G. A. Chamberlain. „Organic Solar Cells: A Review“. In: *Solar Cells* 8 (1983), S. 47–83. doi: 10.1016/0379-6787(83)90039-X.
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger. „Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x$ “. In: *J.C.S. Chem. Comm.* (1977), S. 578–580. doi: 10.1039/C39770000578.
- [5] C. W. Tang. „Two-layer organic photovoltaic cell“. In: *Applied Physics Letters* 48.2 (Jan. 1986), S. 183–185. doi: 10.1063/1.96937.
- [6] X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond und A. M. Belcher. „Virus-templated self-assembled single-walled carbon nanotubes for highly efficient electron collection in photovoltaic devices“. In: *Nature Nanotechnology* 6 (2011), S. 377–384. doi: 10.1038/nnano.2011.50.
- [7] *Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12 %*. Press release. Heliatek GmbH, Jan. 2013. URL: [http://www.heliatek.com/newscenter/latest\\_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en).
- [8] N. Usami, K. Leo und Y. Shiraki. „Optical characterization of strain-induced structural modification in SiGe-based heterostructures“. In: *Journal of Applied Physics* 85.4 (1999), S. 2363–2366. doi: 10.1063/1.369550.
- [9] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha und M. Ree. „A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells“. In: *Nature Materials* 5 (2006), S. 197–203. doi: 10.1038/nmat1574.
- [10] P. E. Shaw, A. Ruseckas und I. D. W. Samuel. „Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene)“. In: *Adv. Mater.* 20 (2008), 3516–3520. doi: 10.1002/adma.200800982.

- [11] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom und M. A. Loi. „Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers“. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), S. 6960–6965. doi: 10.1039/c2ee03466b.
- [12] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias und J. W. Cahn. „Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry“. In: *Physical Review Letters* 53.20 (Nov. 1984), S. 1951–1953. doi: 10.1103/PhysRevLett.53.1951.
- [13] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. doi: 10.1007/978-3-642-03911-9.
- [14] C. Gerthsen. *Gerthsen Physik*. Hrsg. von D. Meschede. Bd. 22. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004. doi: 10.1007/3-540-29973-4.
- [15] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 2001. ISBN: 3-486-24834-0.
- [16] C. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann und J. Geurts. *Zinc Oxide*. Hrsg. von R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood, Jr., J. Parisi, Z. Wang und H. Warlimont. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Mai 2010. doi: 10.1007/978-3-642-10577-7.
- [17] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoç. „A comprehensive review of ZnO materials and devices“. In: *J. Appl. Phys.* 98.041301 (2005), S. 1–103. doi: 10.1063/1.1992666.
- [18] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Z. Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. C. Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard und D. L. S. Dang. „Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers“. In: *Nanotechnology* 20.332001 (2009), S. 1–40. doi: 10.1088/0957-4484/20/33/332001.
- [19] A. Janotti und C. G. van de Walle. „Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor“. In: *Rep. Prog. Phys.* 72.126501 (Okt. 2009), S. 1–29. doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [20] R. Shukla, A. Srivastava, A. Srivastava und K. Dubey. „Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition“. In: *Journal of Crystal Growth* 294 (2006), S. 427–431. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.06.035.
- [21] M. Lorenz, E. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack und M. Grundmann. „Optical and electrical properties of epitaxial (Mg,Cd)<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, ZnO, and ZnO:(Ga,Al) thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition“. In: *Solid-State Electronics* 47 (2003), S. 2205–2209. doi: 10.1016/S0038-1101(03)00198-9.
- [22] K. Ellmer und R. Mientus. „Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries“. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), 5829 – 5835. doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.082.

- [23] F. Friedrich. „Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO“. Diss. Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2010. URL: <http://d-nb.info/1015264255>.
- [24] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M. Carotta, V. D. Natale und L. Zanotti. „Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors“. In: *Sensors and Actuators B* 144 (2010), S. 472–478. doi: 10.1016/j.snb.2009.11.009.
- [25] G. Shen, Y. Bando und C.-J. Lee. „Synthesis and Evolution of Novel Hollow ZnO Urchins by a Simple Thermal Evaporation Process“. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 10578–10583. doi: 10.1021/jp051078a.
- [26] Z. L. Wang. „Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), R829–R858. doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [27] L. Schmidt-Mende und J. L. MacManus-Driscoll. „ZnO – nanostructures, defects, and devices“. In: *materials today* 10.5 (Mai 2007), S. 40–48. doi: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0.
- [28] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, A. Rahm, T. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner, D. Spemann, H. Hochmuth und M. Grundmann. „Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0 ≤ x < 0.2) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition“. In: *Appl. Phys. Lett.* 86.143113 (2005), S. 1–3. doi: 10.1063/1.1898433.
- [29] S. N. Cha, B. G. Song, J. E. Jang, J. E. Jung, I. T. Han, J. H. Ha, J. P. Hong, D. J. Kang und J. M. Kim. „Controlled growth of vertically aligned ZnO nanowires with different crystal orientation of the ZnO seed layer“. In: *Nanotechnology* 19.235601 (2008), S. 1–4. doi: 10.1088/0957-4484/19/23/235601.
- [30] J. Y. Park, Y. S. Yun, Y. S. Hong, H. Oh, J.-J. Kim und S. S. Kim. „Synthesis and electrical properties of aligned ZnO nanocolumns“. In: *Composites: Part B* 37.6 (2006), S. 408–412. doi: 10.1016/j.compositesb.2006.02.017.
- [31] R. B. Peterson, C. L. Fields und B. A. Gregg. „Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions“. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 5114–5118. doi: 10.1021/la049683c.
- [32] Z. Chen und L. Gao. „A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method“. In: *Journal of Crystal Growth* 293 (2006), 522–527. doi: 10.1016/j.crysgro.2006.05.082.
- [33] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist und A. Hagfeldt. „Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO“. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 3350–3352. doi: 10.1021/jp010026s.
- [34] L. Vayssieres. „Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions“. In: *Advanced Materials* 15.5 (2003), S. 464–466. doi: 10.1002/adma.200390108.
- [35] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon und S.-Y. Liu. „A Hybrid Organic/Inorganic Benzene“. In: *Angewandte Chemie* 121 (2009), S. 991–995. doi: 10.1002/ange.200805554.

- [36] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger und G. C. Bazan. „Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols“. In: *Nature Materials* 6 (2007), S. 497–500. doi: 10.1038/nmat1928.
- [37] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec und A. J. Heeger. „Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer“. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), S. 632–636. doi: 10.1002/adfm.200600199.
- [38] J. Kettle, H. Waters, M. Horie und S.-W. Chang. „Effect of hole transporting layers on the performance of PCPDTBT : PCBM organic solar cells“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45.125102 (2012), S. 1–7. doi: 10.1088/0022-3727/45/12/125102.
- [39] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch und D. Neher. „Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), S. 14932–14944. doi: 10.1021/ja305039j.
- [40] S. Albrecht, S. Schäfer, I. Lange, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, A. Hertwig und D. Neher. „Light management in PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM solar cells: A comparison of standard and inverted device structures“. In: *Organic Electronics* 13 (2012), S. 615–622. doi: 10.1016/j.orgel.2011.12.019.
- [41] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J. Gardeniers und I. W. Boyd. „Effects of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition“. In: *Applied Surface Science* 86 (1995), S. 99–106. doi: 10.1016/0169-4332(94)00405-6.
- [42] N. Naghavi, A. Rougier, C. Marcel, C. Guéry, J. Leriche und J. Tarascon. „Characterization of indium zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition using a Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub> target“. In: *Thin Solid Films* 360 (2000), S. 233–240. doi: 10.1016/S0040-6090(99)01098-6.
- [43] V. Boffa, T. Petrisor, U. Cambardella, L. Ciontea, R. Bruzzese, F. Fabbri und S. Barbanera. „High-Quality YBCO Thin Films Grown by Off-Axis PLD Geometry“. In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 7.620711 (Juni 1997), S. 1189–1192. doi: 10.1109/77.620711.
- [44] M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, M. Kusunoki, V. L. Svetchnikov, V. Riede, I. Stanca, G. Kästner und D. Hesse. „High-quality Y-Ba-Cu-O Thin Films by PLD – Ready for Market Applications“. In: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11.919747 (März 2001), S. 3209–3212. doi: 10.1109/77.919747.
- [45] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, Jr. und D. H. Rapkine. „Zinc-indium-oxide: A high conductivity transparent conducting oxide“. In: *Applied Physics Letters* 67.15 (Okt. 1995), S. 2246–2248. doi: 10.1063/1.115118.



- [46] H. Ryoken, N. Ohashi, I. Sakaguchi, Y. Adachi, S. Hishita und H. Haneda. „Structures and properties of (Zn,Mg)O films studied from the aspect of phase equilibria“. In: *Journal of Crystal Growth* 287 (2006), S. 134–138. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.056.
- [47] C. M. Rouleau, D. H. Lowndes, J. W. McCamy, J. D. Budai, D. B. Poker, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky und S. Zhu. „Growth of highly doped p-type ZnTe films by pulsed laser ablation in molecular nitrogen“. In: *Applied Physics Letters* 67.17 (Okt. 1995), S. 2545–2547. doi: 10.1063/1.114453.
- [48] J. Gottmann. „Dynamik der Schichtabscheidung von Keramiken mit KrF Excimer-Laserstrahlung“. Diss. RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, 2001.
- [49] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello und X. Wang. „Dynamics of laser-ablated MgB<sub>2</sub> plasma expanding in argon probed by optical emission spectroscopy“. In: *Physical Review B* 67.224503 (2003), S. 1–11. doi: 10.1103/PhysRevB.67.224503.
- [50] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und die Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* 322 (März 1905), S. 132–148. doi: 10.1002/andp.200590004.
- [51] M. P. Seah und W. A. Dench. „Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids“. In: *Surface and Interface Analysis* 1.1 (Feb. 1979), S. 2–11. doi: 10.1002/sia.740010103.
- [52] L. Weinhardt. „Elektronische und chemische Eigenschaften von Grenzflächen und Oberflächen in optimierten Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Dünnschichtsolarzellen“. Diss. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2005. URL: <http://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/1389>.
- [53] J. E. Castle. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Hrsg. von D. Briggs und M. P. Seah. Second Edition. Bd. 1. John Wiley & Sons Ltd., 1990. doi: 10.1002/sia.740060611.
- [54] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu und Z.-H. Lu. „Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides“. In: *Nature Materials* 11 (Jan. 2012), S. 76–81. doi: 10.1038/nmat3159.
- [55] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong und Y. Yang. „Interface investigation and engineering – achieving high performance polymer photovoltaic devices“. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (Feb. 2010), S. 2575–2598. doi: 10.1039/b925382c.
- [56] B. Kippelen und J.-L. Brédas. „Organic photovoltaics“. In: *Energy & Environmental Science* 2.3 (März 2009), S. 251–261. doi: 10.1039/b812502n.
- [57] B. R. Saunders und M. L. Turner. „Nanoparticle–polymer photovoltaic cells“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 138 (2008), S. 1–23. doi: 10.1016/j.cis.2007.09.001.
- [58] T. L. Benanti und D. Venkataraman. „Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology“. In: *Photosynthesis Research* 87 (2006), S. 73–81. doi: 10.1007/s11120-005-6397-9.

- [59] A. K. Ghosh und T. Feng. „Rectification, spacechargelimited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell“. In: *Journal of Applied Physics* 44.6 (Juni 1973), S. 2781–2788. doi: 10.1063/1.1662650.
- [60] M. Riede, W. T. T. Mueller, R. Schueppel und K. Leo. „Small-molecule solar cells - status and perspectives“. In: *Nanotechnology* 19.424001 (Sep. 2008), S. 1–12. doi: 10.1088/0957-4484/19/42/424001.
- [61] A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Am-  
saleh, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn und N.  
Koch. „Correlation between interface energetics and open circuit voltage in organic  
photovoltaic cells“. In: *Applied Physics Letters* 101.233301 (Dez. 2012), S. 1–4. doi:  
10.1063/1.4769360.
- [62] A. Opitz, J. Frisch, R. Schlesinger, A. Wilke und N. Koch. „Energy level alignment at  
interfaces in organic photovoltaic devices“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and  
Related Phenomena* 190 (2013), S. 12–24. doi: 10.1016/j.elspec.2012.11.008.
- [63] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget,  
T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi,  
T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn  
und B. Kippelen. „A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes  
for Organic Electronics“. In: *Science* 336 (Apr. 2012), S. 327–332. doi: 10.1126/  
science.1218829.
- [64] Y. Vaynzof, D. Kabra, L. Zhao, P. K. H. Ho, A. T.-S. Wee und R. H. Friend. „Impro-  
ved photoinduced charge carriers separation in organic-inorganic hybrid photovoltaic  
devices“. In: *Appl. Phys. Lett.* 97.033309 (2010), S. 1–3. doi: 10.1063/1.3464973.
- [65] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifter und A. J. Heeger. „Inverted Polymer Solar  
Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as  
an Electron Transport Layer“. In: *Advanced Materials* 23 (2011), S. 1679–1683. doi:  
10.1002/adma.201004301.
- [66] L. J. van der Pauw. „A method of measuring specific resistivity and Hall effect of  
discs of arbitrary shape“. In: *Philips Research Reports* 13.1 (Feb. 1958), S. 1–9.
- [67] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara und D. Fournier. „Photothermal deflecti-  
on spectroscopy and detection“. In: *Applied Optics* 20.8 (Apr. 1981), S. 1333–1344.  
doi: 10.1364/AO.20.001333.
- [68] P. Stadelmann. *jems*. Software. ems java version. Sep. 2004. URL: [http://cimewww.  
epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html](http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html).
- [69] Holm Kirmse. „Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von II-VI-  
Verbindungshalbleitern unterschiedlicher Dimensionierung“. Diss. Humboldt-Uni-  
versität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Dez. 2000. URL:  
<http://d-nb.info/962923931>.
- [70] N. Chew und A. Cullis. „The preparation of transmission electron microscope spe-  
cimens from compound semiconductors by ion milling“. In: *Ultramicroscopy* 23.2  
(Mai 1987), S. 175–198. doi: 10.1016/0304-3991(87)90163-X.

- [71] M. Mehta und C. Meier. „Controlled Etching Behavior of O-Polar and Zn-Polar ZnO Single Crystals“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.2 (2011), H119–H123. doi: 10.1149/1.3519999.
- [72] Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohnishi, T. Ohgaki, I. Sakaguchi, H. Haneda und M. Lippmaa. „Change in polarity of zinc oxide films grown on sapphire substrates without insertion of any buffer layer“. In: *J. Mater. Res.* 23.12 (Dez. 2008), S. 3269–3272. doi: 10.1557/JMR.2008.0404.
- [73] Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, S. Ueda, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, J. R. Williams, T. Ogino und H. Haneda. „Polarity of heavily doped ZnO films grown on sapphire and SiO<sub>2</sub> glass substrates by pulsed laser deposition“. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), S. 5875–5881. doi: 10.1016/j.tsf.2011.02.087.
- [74] L. Zhang, D. Wett, R. Szargan und T. Chassé. „Determination of ZnO(0001) surface termination by x-ray photoelectron spectroscopy at photoemission angles of 0° and 70°“. In: *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), S. 1479–1483. doi: 10.1002/sia.1924.
- [75] G. Deroubaix und P. Marcu. „X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Copper and Zinc Oxides and Sulphides“. In: *Surface and Interface Analysis* 18.1 (1992), S. 39–46. doi: 10.1002/sia.740180107.
- [76] J. V. Lauritsen, S. Porsgaard, M. K. Rasmussen, M. C. R. Jensen, R. Bechstein, K. Meinander, B. S. Clausen, S. Helveg, R. Wahl, G. Kresse und F. Besenbacher. „Stabilization Principles for Polar Surfaces of ZnO“. In: *ACS Nano* 5.7 (2011), S. 5987–5994. doi: 10.1021/nn2017606.
- [77] E. D. Batyrev und J. C. van den Heuvel. „Modification of the ZnO(0001)–Zn surface under reducing conditions“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), S. 13127–13134. doi: 10.1039/C1CP20330D.
- [78] N. Ohashi, Y. Adachi, T. Ohsawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Ueda, H. Yoshikawa und K. Kobayashi. „Polarity-dependent photoemission spectra of wurtzite-type zinc oxide“. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 122102. doi: 10.1063/1.3103271.
- [79] B. J. Coppa, C. C. Fulton, P. J. Hartlieb, R. F. Davis, B. J. Rodriguez, B. J. Shields und R. J. Nemanich. „In situ cleaning and characterization of oxygen- and zinc-terminated, n -type, ZnO{0001} surfaces“. In: *Journal of Applied Physics* 95.10 (Mai 2004), S. 5856–5864. doi: 10.1063/1.1695596.
- [80] S. A. Leontiev, S. V. Koshcheev, V. G. Devyatov, A. E. Cherkashin und É. P. Mikheeva. „Detailed XPS and UPS studies of the band structure of zinc oxide“. In: *Journal of Structural Chemistry* 38.5 (1997), S. 725–731. doi: 10.1007/BF02763884.
- [81] B. Q. Cao, T. Matsumoto, M. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura und T. Okada. „ZnO Nanowalls Grown with High-Pressure PLD and Their Applications as Field Emitters and UV Detectors“. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 10975–10980. doi: 10.1021/jp902603s.

- [82] B. Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. von Wenckstern, C. Czekalla, J. Lenzner, G. Benndorf und M. Grundmann. „Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition“. In: *Nanotechnology* 18.455707 (2007), S. 1–5. doi: 10.1088/0957-4484/18/45/455707.
- [83] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto und T. Yao. „High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy“. In: *Journal of Crystal Growth* 265 (2004), S. 375–381. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.02.021.
- [84] X. Wang, Y. Tomita, O.-H. Roh, M. Ohsugi, S.-B. Che, Y. Ishitani und A. Yoshikawa. „Polarity control of ZnO films grown on nitrided c-sapphire by molecular-beam epitaxy“. In: *Applied Physics Letters* 86.011921 (2005), S. 1–3. doi: 10.1063/1.1846951.
- [85] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong und Z.-W. Yin. „Growth mechanism and growth habit of oxide crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 203 (1999), S. 186–196. doi: 10.1016/S0022-0248(99)00076-7.
- [86] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano und T. Yao. „Polarity control of ZnO on sapphire by varying the MgO buffer layer thickness“. In: *Applied Physics Letters* 84.22 (2004), S. 4562–4564. doi: 10.1063/1.1759377.
- [87] I. Ohkubo, A. Ohtomo, T. Ohnishi, Y. Mastumoto, H. Koinuma und M. Kawasaki. „In-plane and polar orientations of ZnO thin films grown on atomically flat sapphire“. In: *Surface Science* 443 (1999), S. L1043–L1048. doi: 10.1016/S0039-6028(99)01024-9.
- [88] X. W. Sun und H. S. Kwok. „Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition“. In: *Journal of Applied Physics* 86.1 (Juli 1999), S. 408–411. doi: 10.1063/1.370744.
- [89] D. Cherns und Y. Sun. „Defect reduction by epitaxial lateral overgrowth of nanorods in ZnO/(0001) sapphire films“. In: *Applied Physics Letters* 92.051909 (2008), S. 1–3. doi: 10.1063/1.2841707.
- [90] K. Kihara und G. Donnay. „Anharmonic Thermal Vibrations in ZnO“. In: *Canadian Mineralogist* 23 (1985), S. 647–654. URL: [http://rruff.info/doclib/cm/vol23/CM23\\_647.pdf](http://rruff.info/doclib/cm/vol23/CM23_647.pdf).
- [91] L. Meng, A. Maqarico und R. Martins. „Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering“. In: *Vacuum* 46.7 (1995), S. 673–680. doi: 10.1016/0042-207X(94)00150-2.
- [92] S. Fujihara, C. Sasaki und T. Kimura. „Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates“. In: *Applied Surface Science* 180 (2001), S. 341–350. doi: 10.1016/S0169-4332(01)00367-1.
- [93] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck und A. V. Rodina. „Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO“. In: *phys. stat. sol. (b)* 241.2 (2004), S. 231–260. doi: 10.1002/pssb.200301962.

- [94] R. Chen, Q.-L. Ye, T. C. He, T. Wu und H. D. Sun. „Uniaxial tensile strain and exciton–phonon coupling in bent ZnO nanowires“. In: *Applied Physics Letters* 98.241916 (2011), S. 1–3. doi: 10.1063/1.3601479.
- [95] H. von Wenckstern, M. Brandt, H. Schmidt, G. Biehne, R. Pickenhain, H. Hochmuth, M. Lorenz und M. Grundmann. „Donor-like defects in ZnO substrate materials and ZnO thin films“. In: *Appl. Phys. A* 88 (2007), S. 135–139. doi: 10.1007/s00339-007-3966-0.
- [96] G. Heimel, I. Salzmann, S. Duhm, J. P. Rabe und N. Koch. „Intrinsic Surface Dipoles Control the Energy Levels of Conjugated Polymers“. In: *Advanced Functional Materials* 19 (2009), S. 3874–3879. doi: 10.1002/adfm.200901025.
- [97] F. Zhang, A. Vollmer, J. Zhang, Z. Xu, J. Rabe und N. Koch. „Energy level alignment and morphology of interfaces between molecular and polymeric organic semiconductors“. In: *Organic Electronics* 8 (2007), S. 606–614. doi: 10.1016/j.orgel.2007.04.010.
- [98] K. Jacobi, G. Zwicker und A. Gutmann. „Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces“. In: *Surface Science* 141 (1984), S. 109–125. doi: 10.1016/0039-6028(84)90199-7.
- [99] A.-S. Gadallah und M. M. El-Nahass. „Structural, Optical Constants and Photoluminescence of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Spin Coating“. In: *Advances in Condensed Matter Physics* 2013.234546 (2013), S. 1–11. doi: 10.1155/2013/234546.
- [100] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn. „Calculations of electron inelastic mean free paths. VIII. Data for 15 elemental solids over the 50–2000 eV range“. In: *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), S. 1–14. doi: 10.1002/sia.1997.
- [101] H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe und J. Tanaka. „Oxygen Grain Boundary Diffusion in Zinc Oxide Ceramics“. In: *Defect and Diffusion Forum* 143-147 (1997), S. 1219–1224. doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.1219.
- [102] G. W. Tomlins, J. L. Routbort und T. O. Mason. „Oxygen Diffusion in Single-Crystal Zinc Oxide“. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 81.4 (1998), S. 869–876. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02421.x.
- [103] A. C. S. Sabionia, M. J. F. Ramosa und W. B. Ferraz. „Oxygen Diffusion in Pure and Doped ZnO“. In: *Materials Research* 6.2 (2003), S. 173–178. doi: 10.1590/S1516-14392003000200011.
- [104] V. Khranovskyy, J. Eriksson, A. Lloyd-Spetz, R. Yakimova und L. Hultman. „Effect of oxygen exposure on the electrical conductivity and gas sensitivity of nanostructured ZnO films“. In: *Thin Solid Films* 517 (Okt. 2009), S. 2073–2078. doi: 10.1016/j.tsf.2008.10.037.
- [105] D. R. Lide, Hrsg. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press, 2005, S. 1–2660. URL: <http://www.hbcpnetbase.com>.
- [106] H. Kim, M. Shin und Y. Kim. „Influence of thermal annealing on the deformation of a lithium fluoride nanolayer in polymer : fullerene solar cells“. In: *EPL* 84 (2008), S. 58002. doi: 10.1209/0295-5075/84/58002.

- [107] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang und T. J. Marks. „p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells“. In: *PNAS* 105.8 (Feb. 2008), S. 2783–2787. doi: 10.1073/pnas.0711990105.
- [108] S. Yamabi und H. Imai. „Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions“. In: *J. Mater. Chem.* 12 (2002), S. 3773–3778. doi: 10.1039/b205384e.
- [109] P. Pant, J. Budai, R. Aggarwal, R. J. Narayan und J. Narayan. „Thin film epitaxy and structure property correlations for non-polar ZnO films“. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 4426–4431. doi: 10.1016/j.actamat.2009.05.031.
- [110] Y. Sun, G. M. Fuge und M. N. Ashfold. „Growth mechanisms for ZnO nanorods formed by pulsed laser deposition“. In: *Superlattices and Microstructures* 39 (2006), S. 33–40. doi: 10.1016/j.spmi.2005.08.029.
- [111] J. H. Choi, H. Tabata und T. Kawai. „Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition“. In: *Journal of Crystal Growth* 226 (2001), S. 493–500. doi: 10.1016/S0022-0248(01)01388-4.
- [112] Y. Wang, X. L. Du, Z. X. Mei, Z. Q. Zeng, M. J. Ying, H. T. Yuan, J. F. Jia und Q. K. Xue. „Cubic nitridation layers on sapphire substrate and their role in polarity selection of ZnO films“. In: *Applied Physics Letters* 87.051901 (2005), S. 1–3. doi: 10.1063/1.2001138.
- [113] J. Park, J. Chang, T. Minegishi, H. Lee, S. Park, I. Im, T. Hanada, S. Hong, M. Cho und T. Yao. „Growth of Polarity-Controlled ZnO Films on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Journal of ELECTRONIC MATERIALS* 37.5 (2008), S. 736–742. doi: 10.1007/s11664-007-0350-y.
- [114] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura und A. Miyamoto. „Atomicscale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for highquality thinfilm fabrication“. In: *Applied Physics Letters* 67.18 (Okt. 1995), S. 2615. doi: 10.1063/1.114313.
- [115] P. J. Eng, T. P. Trainor, G. E. B. Jr., G. A. Waychunas, M. Newville, S. R. Sutton und M. L. Rivers. „Structure of the Hydrated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface“. In: *Science* 288 (Mai 2000), S. 1029–1033. doi: 10.1126/science.288.5468.1029.
- [116] X. Deng, T. Herranz, C. Weis, H. Bluhm und M. Salmeron. „Adsorption of Water on Cu<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films“. In: *J. Phys. Chem. C* 112.26 (2008), S. 9668–9672. doi: 10.1021/jp800944r.
- [117] E. Fernández, R. Eglitis, G. Borstel und L. Balbás. „Ab initio calculations of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates“. In: *Computational Materials Science* 39 (2007), S. 587–592. doi: 10.1016/j.commatsci.2006.08.010.
- [118] C. Nelson, J. Elam, M. Cameron, M. Tolbert und S. George. „Desorption of H<sub>2</sub>O from a hydroxylated single-crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface“. In: *Surface Science* 416.3 (Okt. 1998), S. 341–353. doi: 10.1016/S0039-6028(98)00439-7.
- [119] J. Ahn und J. Rabalais. „Composition and structure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>{0001}-(1 × 1) surface“. In: *Surface Science* 388 (1997), S. 121–131. doi: 10.1016/S0039-6028(97)00383-X.

- [120] J. Toofan und P. Watson. „The termination of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface: a LEED crystallography determination“. In: *Surface Science* 401 (1998), S. 162–172. doi: 10.1016/S0039-6028(97)01031-5.
- [121] U. Diebold, L. V. Koplitz und O. Dulub. „Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces“. In: *Applied Surface Science* 237 (2004), S. 336–342. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.06.040.
- [122] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán und S. Alvarez. „Covalent radii revisited“. In: *Dalton Transactions* (Apr. 2008), S. 2832–2838. doi: 10.1039/b801115j.
- [123] S. Kabisch, M. A. Gluba, C. Klimm, S. Krause, N. Koch und N. H. Nickel. „Polarity driven morphology of zinc oxide nanostructures“. In: *Applied Physics Letters* 103.103106 (Sep. 2013), S. 1–5. doi: 10.1063/1.4820410.
- [124] D. Kim, U. Gösele und M. Zacharias. „Surface-diffusion induced growth of ZnO nanowires“. In: *Journal of Crystal Growth* 311 (März 2009), S. 3216–3219. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.03.026.
- [125] M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, W. Lee und J.-M. Myoung. „Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)“. In: *Journal of Crystal Growth* 268 (Mai 2004), S. 149–154. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.019.
- [126] J. Liu, P. Gao, W. Mai, C. Lao, Z. L. Wang und R. Tummala. „Quantifying oxygen diffusion in ZnO nanobelt“. In: *Applied Physics Letters* 89.063125 (Aug. 2006), S. 1–3. doi: 10.1063/1.2236214.
- [127] Y. Sun, D. Cherns, R. P. Doherty, J. L. Warren und P. J. Heard. „Reduction of threading dislocations in ZnO/(0001) sapphire film heterostructure by epitaxial lateral overgrowth of nanorods“. In: *Journal of Applied Physics* 104.023533 (2008), S. 1–7. doi: 10.1063/1.2957082.
- [128] G. Perillat-Merceroz, R. Thierry, P.-H. Jouneau, P. Ferret und G. Feuillet. „Compared growth mechanisms of Zn-polar ZnO nanowires on O-polar ZnO and on sapphire“. In: *Nanotechnology* 23.125702 (2012), S. 1–10. doi: 10.1088/0957-4484/23/12/125702.
- [129] V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemin, F. Donatini, I.-C. Robin, J. Kioseoglou und F. Robaut. „Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity“. In: *ACS Nano* 8.5 (Apr. 2014), S. 4761–4770. doi: 10.1021/nn500620t.
- [130] H. Maezawa und H. Miyauchi. „Rigorous expressions for the Fresnel equations at interfaces between absorbing media“. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 26.2 (Feb. 2009), S. 330–336. doi: 10.1364/JOSAA.26.000330.
- [131] M. E. Thomas und W. J. Tropf. *Handbook of Optical Constants of Solids III*. Hrsg. von E. A. Palik. Academic Press, 1998, S. 653–682.

- [132] C. W. Teng, J. F. Muth, Ü. Özgür, M. J. Bergmann, H. O. Everitt, A. K. Sharma, C. Jin und J. Narayan. „Refractive indices and absorption coefficients of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys“. In: *Applied Physics Letters* 76.8 (Feb. 2000), S. 979–981. doi: 10.1063/1.125912.
- [133] G. Dennler, K. Forberich, T. Ameri, C. Waldauf, P. Denk, C. J. Brabec, K. Hingerl und A. J. Heeger. „Design of efficient organic tandem cells: On the interplay between molecular absorption and layer sequence“. In: *Journal of Applied Physics* 102.123109 (2007), S. 1–6. doi: 10.1063/1.2825651.
- [134] V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk und R. A. J. Janssen. „Discriminating between Bilayer and Bulk Heterojunction Polymer: Fullerene Solar Cells Using the External Quantum Efficiency“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (Juli 2011), S. 3252–3255. doi: 10.1021/am200755m.
- [135] J. F. Muth, R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabrsky und J. Narayan. „Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition“. In: *Journal of Applied Physics* 85.11 (Juni 1999), S. 7884–7887. doi: 10.1063/1.370601.
- [136] X. Gong, M.-H. Tong, S. H. Park, M. Liu, A. Jen und A. J. Heeger. „Semiconducting Polymer Photodetectors with Electron and Hole Blocking Layers: High Detectivity in the Near-Infrared“. In: *Sensors* 10 (Juli 2010), S. 6488–6496. doi: 10.3390/s100706488.
- [137] T. S. Sian und G. Reddy. „Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films“. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (Dez. 2004), S. 375–386. doi: 10.1016/j.solmat.2003.12.007.
- [138] D. W. Lynch und W. R. Hunter. *Handbook of Optical Constants of Solids I*. Hrsg. von E. A. Palik. Academic Press, 1998, S. 286–295.
- [139] E. Gillet und B. Ealet. „Characterization of sapphire surfaces by electron energy-loss spectroscopy“. In: *Surface Science* 273 (1992), S. 427–436. doi: 10.1016/0039-6028(92)90079-L.
- [140] V. Srikant und D. R. Clarke. „Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate“. In: *Journal of Applied Physics* 81.9 (Mai 1997), S. 6357–6364. doi: 10.1063/1.364393.
- [141] Y.-J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie und J. W. P. Hsu. „ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells“. In: *Nano Letters* 8.5 (2008), S. 1501–1505. doi: 10.1021/nl080659j.
- [142] J. Chen und K. Sun. „Growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays as antireflection layer on silicon solar cells“. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010), S. 930–934. doi: 10.1016/j.solmat.2010.01.005.
- [143] Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, C.-A. Lin, Y.-A. Dai und J.-H. He. „Antireflection effect of ZnO nanorod arrays“. In: *J. Mater. Chem.* 20 (Juli 2010), S. 8134–8138. doi: 10.1039/C0JM00516A.



- [144] L.-K. Yeh, K.-Y. Lai, G.-J. Lin, P.-H. Fu, H.-C. Chang, C.-A. Lin und J.-H. He. „Giant Efficiency Enhancement of GaAs Solar Cells with Graded Antireflection Layers Based on Syringelike ZnO Nanorod Arrays“. In: *Adv. Energy Mater.* 1 (2011), S. 506–510. doi: 10.1002/aenm.201190019.
- [145] Y. Zhou, M. Eck und M. Krüger. „Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers“. In: *Energy Environ. Sci.* 3 (Juli 2010), S. 1851–1864. doi: 10.1039/c0ee00143k.
- [146] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman und O. Inganäs. „Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films“. In: *Journal of Applied Physics* 86.1 (Juli 1999), S. 487–496. doi: 10.1063/1.370757.
- [147] A. Donges. „The coherence length of black-body radiation“. In: *Eur. J. Phys.* 19 (1998), S. 245–249. doi: 10.1088/0143-0807/19/3/006.
- [148] J. J. Uhlrich, R. Franking, R. J. Hamers und T. F. Kuech. „Sulfide Treatment of ZnO Single Crystals and Nanorods and the Effect on P3HT-ZnO Photovoltaic Device Properties“. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (Nov. 2009), S. 21147–21154. doi: 10.1021/jp906566v.
- [149] C. Pacholski, A. Kornowski und H. Weller. „Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41.7 (Apr. 2002), S. 1188–1191. doi: 10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1188::AID-ANIE1188>3.0.CO;2-5.
- [150] B. Conings, L. Baeten, H.-G. Boyen, J. D’Haen, M. K. V. Bael und J. V. Manca. „Relation between Morphology and Recombination Kinetics in Nanostructured Hybrid Solar Cells“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), S. 14237–14242. doi: 10.1021/jp304042v.
- [151] Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey und H. Zhang. „Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells“. In: *Small* 6.2 (2010), S. 307–312. doi: 10.1002/smll.200901968.
- [152] M. Guo, P. Diao und S. Cai. „Hydrothermal growth of perpendicularly oriented ZnO nanorod array film and its photoelectrochemical properties“. In: *Applied Surface Science* 249 (2005), S. 71–75. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.11.053.
- [153] S. Calnan, W. Riedel, S. Gledhill, B. Stannowski, R. Schlattmann und M. C. Lux-Steiner. „Zinc oxide films grown by galvanic deposition from 99% metals basis zinc nitrate electrolyte“. In: *J. Mater. Chem. A* 2 (2014), S. 9626–9635. doi: 10.1039/c4ta01476f.
- [154] J. R. Casanova, E. A. Heredia, C. D. Bojorge, H. Cánepa, G. Kellermann und A. Craievich. „Structural characterization of supported nanocrystalline ZnO thin films prepared by dip-coating“. In: *Applied Surface Science* 257 (Juli 2011), S. 10045–10051. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.136.
- [155] M. S. White, D. C. Olson, N. Kopidakis, A. M. Nardes, D. S. Ginley und J. J. Berry. „Control of charge separation by electric field manipulation in polymer-oxide hybrid organic photovoltaic bilayer devices“. In: *Phys. Status Solidi A* 207.5 (2010), S. 1257–1265. doi: 10.1002/pssa.200925591.

- [156] C. G. Van de Walle. „Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide“. In: *Physical Review Letters* 85.5 (Juli 2000), S. 1012–1015. doi: 10.1103/PhysRevLett.85.1012.
- [157] J. Chang, W. Lin und M. Hon. „Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films“. In: *Applied Surface Science* 183 (2001), S. 18–25. doi: 10.1016/S0169-4332(01)00541-4.
- [158] M. A. Gluba, N. H. Nickel und N. Karpensky. „Interstitial zinc clusters in zinc oxide“. In: *Physical Review B* 88, 245201 (2013) 88.245201 (Dez. 2013), S. 1–8. doi: 10.1103/PhysRevB.88.245201.
- [159] G. Wu, Z. Li, X. Zhang und G. Lu. „Charge Separation and Exciton Dynamics at Polymer/ZnO Interface from First-Principles Simulations“. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (Juli 2014), S. 2649–2656. doi: 10.1021/jz500980q.
- [160] M. P. Langevin. „Recombination et mobilités des ions dans les gaz“. In: *Ann. Chim. Phys.* 28 (1903), S. 433–530. URL: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k34928d/f431.image>.
- [161] B. Conings, L. Baeten, H.-G. Boyen, D. Spoltore, J. D’Haen, L. Grieten, P. Wagner, M. K. V. Bael und J. V. Manca. „Influence of Interface Morphology onto the Photovoltaic Properties of Nanopatterned ZnO/Poly(3-hexylthiophene) Hybrid Solar Cells. An Impedance Spectroscopy Study“. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), 16695–16700. doi: 10.1021/jp203699h.
- [162] F. S. U. Fischer, K. Tremel, A.-K. Saur, S. Link, N. Kayunkid, M. Brinkmann, D. Herrero-Carvajal, J. T. L. Navarrete, M. C. R. Delgado und S. Ludwigs. „Influence of Processing Solvents on Optical Properties and Morphology of a Semicrystalline Low Bandgap Polymer in the Neutral and Charged States“. In: *Macromolecules* 46.12 (Juni 2013), S. 4924–4931. doi: 10.1021/ma400939z.
- [163] C. Schwarz, S. Tscheuschner, J. Frisch, S. Winkler, N. Koch, H. Bässler und A. Köhler. „Role of the effective mass and interfacial dipoles on exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells“. In: *Physical Review B* 87.155205 (Apr. 2013), S. 1–13. doi: 10.1103/PhysRevB.87.155205.
- [164] V. Nirupama, M. Chandra Sekhar, T. K. Subramanyam und S. Uthanna. „Structural and electrical characterization of magnetron sputtered MoO<sub>3</sub> thin films“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 208.012101 (2010), S. 1–6. doi: 10.1088/1742-6596/208/1/012101.
- [165] K. Takanezawa, K. Hirota, Q.-S. Wei, K. Tajima und K. Hashimoto. „Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices“. In: *J. Phys. Chem. C* 111.19 (Apr. 2007), S. 7218–7223. doi: 10.1021/jp071418n.
- [166] K. Takanezawa, K. Tajima und K. Hashimoto. „Charge Separation Interfaces in Polymer Photovoltaic Devices Hybridized with ZnO Nanorod Arrays“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47.10 (Okt. 2008), 8049–8053. doi: 10.1143/JJAP.47.8049.

# Eigene Veröffentlichungen und Beiträge zu Konferenzen zum Thema dieser Arbeit

## Publikationen

S. Käbisch, M. A. Gluba, C. Klimm, S. Krause, N. Koch und N. H. Nickel. „Polarity driven morphology of zinc oxide nanostructures“. In: *Applied Physics Letters* 103.103106 (Sep. 2013), S. 1–5. doi: 10.1063/1.4820410.

## Vorträge

S. Käbisch, M. A. Gluba, N. H. Nickel und N. Koch. „Pulsed laser deposition of ZnO nanostructures for hybrid solar cells“. In: *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. Deutsche Physikalische Gesellschaft. Berlin, März 2012.

S. Käbisch, M. A. Gluba, N. H. Nickel und N. Koch. „Morphology of ZnO nanostructures on intrinsic and Al-doped ZnO“. In: *International Workshop on ZnO and Related Materials*. Nizza, Sep. 2012.

S. Käbisch, T. Brenner, N. H. Nickel und N. Koch. „Pulsed laser deposited ZnO nanostructures with a sol-gel ZnO coating for hybrid solar cells“. In: *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. Deutsche Physikalische Gesellschaft. Dresden, Apr. 2014.

N. Karpensky, S. Käbisch, M. A. Gluba, J. Rappich und N. H. Nickel. „Optical investigation of defects in nanostructured zinc oxide“. In: *8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO 2014)*. Materials Research Society. Niagara Falls, Sep. 2014.

M. A. Gluba, S. Käbisch und N. H. Nickel. „Self-diffusion on polar and non-polar zinc oxide surfaces“. In: *Transparent Conductive Oxides 2014*. Universität Leipzig. Leipzig, Sep. 2014.

N. Karpensky, S. Käbisch, M. A. Gluba, J. Rappich und N. H. Nickel. „Optical investigation of localized defects in zinc oxide“. In: *Transparent Conductive Oxides – Fundamentals and Applications (TCO2014)*. Leipzig, Sep. 2014.

## Poster

S. Käbisch, M. A. Gluba, S. Krause, N. H. Nickel und N. Koch. „Polarity controlled growth of zinc oxide for hybrid interfaces“. In: *Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI)*. Weizmann Institute of Science. Rehovot, Apr. 2013.

S. Käbisch, M. A. Gluba, N. H. Nickel und N. Koch. „Dense arrays of PLD-grown ZnO nanostructures for hybrid solar cells“. In: *Hybrid and Organic Photovoltaic Conference (HOPV13)*. NanoGe. Sevilla, Mai 2013.

S. Käbisch, M. A. Gluba, T. Brenner, D. Neher, N. H. Nickel und N. Koch. „ZnO nanostructures and PCPDTBT for efficient hybrid solar cells“. In: *Hybrid-Photovoltaics 2013 Symposium*. Helmholtz-Energy-Alliance "Hybrid-Photovoltaics". Berlin, Mai 2013.

N. Karpensky, S. Käbisch, M. Gluba und N. Nickel. „Pulsed-Laser Deposition of Silicon Nanowires“. In: *Hybrid-Photovoltaics 2013 Symposium*. Helmholtz-Energy-Alliance "Hybrid-Photovoltaics". Berlin, Mai 2013.

N. Karpensky, S. Käbisch, M. Gluba und N. Nickel. „Growth of silicon nanowires by pulsed laser deposition“. In: *Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV13)*. NanoGe. Sevilla, Mai 2013.

## **Veröffentlichungen vor der Promotion**

S. Käbisch, P. Pingel, J. P. Rabe und N. Koch. „Substrate- and oxidation-induced roughness of individual terraces of pentacene thin films“. In: *Thin Solid Films* 519 (Okt. 2011), S. 1857–1860. doi: 10.1016/j.tsf.2010.10.032.

# Danksagung

Ohne die Mithilfe und Anregungen durch zahlreiche Kollegen und Mitstreiter wäre diese Arbeit nicht in ihrem derzeitigen Umfang und ihrer Qualität entstanden.

Besonderer Dank geht an Prof. Dr. Norbert Koch und Prof. Dr. Norbert H. Nickel für die Betreuung dieser Arbeit. Ebenso wenig möchte ich Rat und Tat von Dr. Marc A. Gluba missen, der immer dann Unterstützung geleistet hat, sobald es erforderlich wurde.

Ebenso schätzte und schätze ich die Zusammenarbeit mit Stefan Krause vom HZB, Johannes Frisch von der HU und Thomas Brenner von der U Potsdam. Anton Zykov leistete wertvolle Arbeit bei den XRD-Messungen am ZnO, die er alle durchgeführt hat. Besondere Wertschätzung gilt Nicole Karpensky, die sich geduldig von mir die Funktionsweise der PLD erklären ließ und bereitwillig damit einverstanden war, Messzeiten und Tagungsbesuche gemeinsam zu organisieren. Die Messungen mit der PDS wurden hauptsächlich von ihr durchgeführt.

Ebenso danke ich besonders Dr. Melanie Timpel und Dr. Holm Kirmse für ihre Arbeit am Transmissionselektronenmikroskop.

Desweiteren danke ich den vielen kleinen guten Geistern und helfenden Händen an den besuchten Instituten ohne die jeder Forschungsbetrieb binnen kürzester Zeit unmöglich werden würde. Dazu zählen insbesondere die Sekretärinnen Frau Krusche und Frau Strahl. Frau Klimm danke ich für ihre Arbeit am Rasterelektronenmikroskop. Andreas v. Kozierowski, Timo Florian und Paul Zybarth danke ich dafür stets einen reibungslosen Forschungsbetrieb ermöglicht zu haben.

Da es als Doktorand heutzutage nahezu unmöglich ist, nur von Luft und Liebe zu leben, möchten mein Magen und meine Gesundheit, dass auch das Promotionsstipendienprogramm der Deutschen Bundesstiftung Umwelt Erwähnung findet. Die durch dieses Programm gewährte finanzielle Unterstützung trug doch sehr zu einem vollen Bauch, einem Dach über dem Kopf und einem nicht ganz so dicken Bankkonto bei.

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich besitze den zu erwerbenden Doktorgrad nicht und habe mich nicht an einer anderen Universität um ihn beworben. Ich habe Kenntnis der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin und der ihr zugrundeliegenden Verfahren.

Berlin, 28.11.2014

---

Sven Käbisch